(19)日本国特許庁(JP)　(12)特 許 公 報(B2)　(11)特許番号
特許第5346627号
(P5346627)

(45)発行日　平成25年11月20日(2013.11.20)　(24)登録日　平成25年8月23日(2013.8.23)

(51)Int.Cl.			F I		
G03F	**7/039**	**(2006.01)**	G03F	7/039	601
G03F	**7/004**	**(2006.01)**	G03F	7/004	501
H01L	**21/027**	**(2006.01)**	H01L	21/30	502R

請求項の数 10　(全 134 頁)

(21)出願番号　特願2009-57167(P2009-57167)
(22)出願日　平成21年3月10日(2009.3.10)
(65)公開番号　特開2010-210953(P2010-210953A)
(43)公開日　平成22年9月24日(2010.9.24)
審査請求日　平成23年12月20日(2011.12.20)

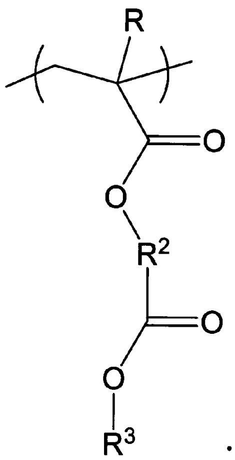
(73)特許権者　000220239
東京応化工業株式会社
神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地
(74)代理人　100106909
弁理士　棚井　澄雄
(74)代理人　100064908
弁理士　志賀　正武
(74)代理人　100094400
弁理士　鈴木　三義
(74)代理人　100126882
弁理士　五十嵐　光永
(72)発明者　清水　宏明
神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地
東京応化工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポジ型レジスト組成物及びレジストパターン形成方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する基材成分（Ａ）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（Ｂ）と、含フッ素化合物成分（Ｆ）とを含有するポジ型レジスト組成物であって、
前記基材成分（Ａ）は、下記一般式（ａ０－１）で表される構成単位（ａ０）と、酸解離性溶解抑制基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位（ａ１）とを有する高分子化合物（Ａ１）を含み、かつ、
前記含フッ素化合物成分（Ｆ）は、塩基解離性基を含有する構成単位（ｆ１）を有する含フッ素高分子化合物（Ｆ１）を含むことを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化１】



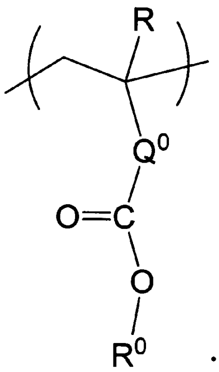
…（ａ０−１）

［式（ａ０−１）中、Ｒは水素原子、炭素数１～５のアルキル基又は炭素数１～５のハロゲン化アルキル基であり、Ｒ^{2}は２価の連結基であり、Ｒ^{3}はその環骨格中に−ＳＯ$_2$−を含む環式基である。］

【請求項２】

前記構成単位（ｆ１）が、下記一般式（ｆ１−０）で表される構成単位である請求項１記載のポジ型レジスト組成物。

【化２】



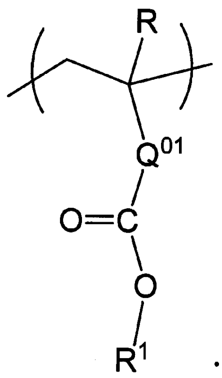
…（ｆ１−０）

［式（ｆ１−０）中、Ｒは水素原子、炭素数１～５のアルキル基又は炭素数１～５のハロゲン化アルキル基であり、Ｑ^{0}は単結合又はフッ素原子を有していてもよい２価の連結基であり、Ｒ^{0}はフッ素原子を有していてもよい有機基である。］

【請求項３】

前記構成単位（ｆ１）が、下記一般式（ｆ１−０１）で表される構成単位又は下記一般式（ｆ１−０２）で表される構成単位である請求項２記載のポジ型レジスト組成物。

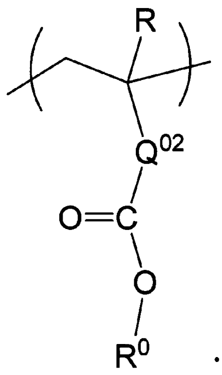
【化３】



…（ｆ１－０１）

［式（ｆ１－０１）中、Ｒは水素原子、炭素数１～５のアルキル基又は炭素数１～５のハロゲン化アルキル基であり、Q^{01}はフッ素原子を有さない２価の連結基であり、R^{1}はフッ素原子を有する有機基である。］

【化４】



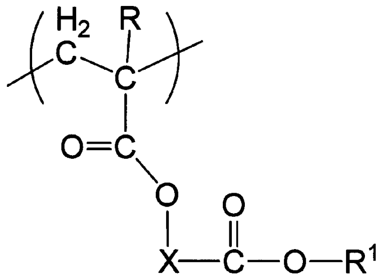
…（ｆ１－０２）

［式（ｆ１－０２）中、Ｒは水素原子、炭素数１～５のアルキル基又は炭素数１～５のハロゲン化アルキル基であり；Q^{02}はフッ素原子を有する２価の連結基であり、R^{0}はフッ素原子を有していてもよい有機基である。］

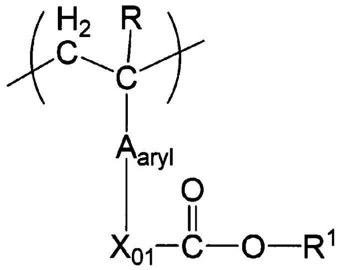
【請求項４】

前記一般式（ｆ１－０１）で表される構成単位が、下記一般式（ｆ１－０１－１）で表される構成単位及び下記一般式（ｆ１－０１－２）で表される構成単位からなる群から選ばれる少なくとも１種の構成単位である請求項３記載のポジ型レジスト組成物。

【化５】



…（ｆ１－０１－１）



…（ｆ１－０１－２）

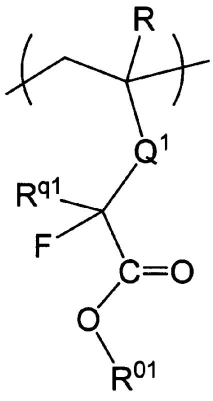
［式中、Ｒはそれぞれ独立に水素原子、炭素数１～５のアルキル基又は炭素数１～５のハロゲン化アルキル基であり、R^{1}はそれぞれ独立にフッ素原子を有する有機基である。式（ｆ１－０１－１）中、Ｘは二価の有機基である。式（ｆ１－０１－２）中、A_{aryl}は置換基を有していてもよい二価の芳香族環式基であり、X_{01}は単結合又は二価の連結

基である。ただし、前記Ｘ、A_{aryl}、X_{01}はいずれもフッ素原子を有さないものとする。］

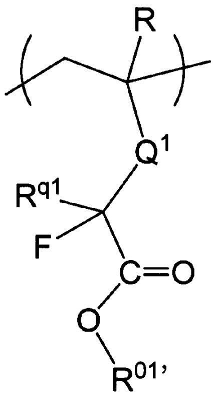
【請求項５】

前記一般式（ｆ１－０２）で表される構成単位が、下記一般式（ｆ１－０２－１）で表される構成単位及び下記一般式（ｆ１－０２－２）で表される構成単位からなる群から選ばれる少なくとも１種の構成単位である請求項３又は請求項４記載のポジ型レジスト組成物。

【化６】



…（ｆ１－０２－１）



…（ｆ１－０２－２）

［式中、Ｒはそれぞれ独立に水素原子、炭素数１～５のアルキル基又は炭素数１～５のハロゲン化アルキル基であり；Q^{1}はそれぞれ独立に－Ｏ－、－CH_2－Ｏ－又は－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－を含有する基であり；R^{q1}はそれぞれ独立にフッ素原子又はフッ素化アルキル基である。式（ｆ１－０２－１）中、R^{01}はフッ素原子を有する有機基である。式（ｆ１－０２－２）中、R^{01}’はアルキル基である。］

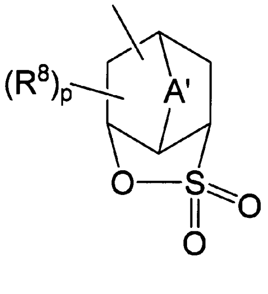
【請求項６】

前記一般式（ａ０－１）におけるR^{3}が、その環骨格中に－Ｏ－SO_2－を含む環式基である請求項１～５のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項７】

前記一般式（ａ０－１）におけるR^{3}が、下記一般式（３－１）で表される環式基である請求項６記載のポジ型レジスト組成物。

【化７】



…（３－１）

［式（３－１）中、Ａ’は酸素原子若しくは硫黄原子を含んでいてもよい炭素数１～５のアルキレン基、酸素原子又は硫黄原子であり；ｐは０～２の整数であり；R^{8}はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、水酸基、－ＣＯＯＲ”、－ＯＣ（＝Ｏ）Ｒ”、ヒドロキシアルキル基又はシアノ基であり、Ｒ”は水素原子又はアルキル基である。］

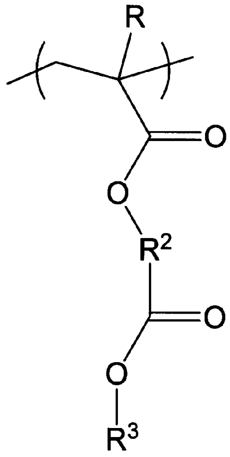
【請求項８】

前記高分子化合物（Ａ１）が、さらに、極性基含有脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位（ａ３）を有する請求項１～７のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項９】
　さらに、含窒素有機化合物成分（Ｄ）を含有する請求項１～８のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。
【請求項１０】
　支持体上に、請求項１～９のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程および前記レジスト膜をアルカリ現像してレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
　本発明は、ポジ型レジスト組成物、及びポジ型レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
　リソグラフィー技術においては、例えば基板の上にレジスト材料からなるレジスト膜を形成し、該レジスト膜に対し、所定のパターンが形成されたマスクを介して、光、電子線等の放射線にて選択的露光を行い、現像処理を施すことにより、前記レジスト膜に所定形状のレジストパターンを形成する工程が行われる。
　露光光源の短波長化に伴い、レジスト材料には、露光光源に対する感度、微細な寸法のパターンを再現できる解像性等のリソグラフィー特性の向上が求められる。このような要求を満たすレジスト材料として、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化するベース樹脂と、露光により酸を発生する酸発生剤とを含有する化学増幅型レジストが用いられている。
　現在、ＡｒＦエキシマレーザーリソグラフィー等において使用される化学増幅型レジストのベース樹脂としては、１９３ｎｍ付近における透明性に優れることから、（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位を主鎖に有する樹脂（アクリル系樹脂）などが一般的に用いられている。
　ここで、「（メタ）アクリル酸」とは、α位に水素原子が結合したアクリル酸と、α位にメチル基が結合したメタクリル酸の一方あるいは両方を意味する。「（メタ）アクリル酸エステル」とは、α位に水素原子が結合したアクリル酸エステルと、α位にメチル基が結合したメタクリル酸エステルの一方あるいは両方を意味する。「（メタ）アクリレート」とは、α位に水素原子が結合したアクリレートと、α位にメチル基が結合したメタクリレートの一方あるいは両方を意味する。
【０００３】
　解像性の更なる向上のための手法の１つとして、露光機の対物レンズと試料との間に、空気よりも高屈折率の液体（液浸媒体）を介在させて露光（浸漬露光）を行うリソグラフィー法、所謂、液浸リソグラフィー（Ｌｉｑｕｉｄ　Ｉｍｍｅｒｓｉｏｎ　Ｌｉｔｈｏｇｒａｐｈｙ。以下、液浸露光ということがある。）が知られている（たとえば、非特許文献１参照）。
　液浸露光によれば、同じ露光波長の光源を用いても、より短波長の光源を用いた場合や高ＮＡレンズを用いた場合と同様の高解像性を達成でき、しかも焦点深度幅の低下もないといわれている。また、液浸露光は既存の露光装置を用いて行うことができる。そのため、液浸露光は、低コストで、高解像性で、かつ焦点深度幅にも優れるレジストパターンの形成を実現できると予想され、多額な設備投資を必要とする半導体素子の製造において、コスト的にも、解像度等のリソグラフィー特性的にも、半導体産業に多大な効果を与えるものとして大変注目されている。
　液浸露光はあらゆるパターン形状の形成において有効であり、更に、現在検討されている位相シフト法、変形照明法などの超解像技術と組み合わせることも可能であるとされている。現在、液浸露光技術としては、主に、ＡｒＦエキシマレーザーを光源とする技術が活発に研究されている。また、現在、液浸媒体としては、主に水が検討されている。

【０００４】
近年、含フッ素化合物について、その撥水性、透明性等の特性が着目され、様々な分野での研究開発が活発に行われている。
たとえばレジスト材料分野では、現在、ポジ型の化学増幅型レジストのベース樹脂として用いるために、含フッ素高分子化合物に、メトキシメチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチルオキシカルボニル基等の酸不安定性基を導入することが行われている。
しかし、かかるフッ素系高分子化合物をポジ型レジスト組成物のベース樹脂として用いた場合、露光後にアウトガスが多く生成したり、ドライエッチングガスへの耐性（エッチング耐性）が充分でなかったり等の欠点がある。
最近、エッチング耐性に優れた含フッ素高分子化合物として、環状炭化水素基を含有する酸不安定性基を有する含フッ素高分子化合物が報告されている（たとえば、非特許文献２参照）。
また、液浸露光用レジスト組成物において、レジスト膜に撥水性を付与するため含フッ素高分子化合物が報告されている（たとえば、非特許文献３参照）。
【先行技術文献】
【非特許文献】
【０００５】
【非特許文献１】プロシーディングスオブエスピーアイイ（Ｐｒｏｃｅｅｄｉｎｇｓ　ｏｆ　ＳＰＩＥ）、第５７５４巻，第１１９－１２８頁（２００５年）．
【非特許文献２】プロシーディングスオブエスピーアイイ（Ｐｒｏｃｅｅｄｉｎｇｓ　ｏｆ　ＳＰＩＥ）、第４６９０巻，第７６－８３頁（２００２年）．
【非特許文献３】ジャーナルオブフォトポリマーサイエンスアンドテクノロジー（Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ｐｈｏｔｏｐｏｌｙｍｅｒ．Ｓｃｉ．Ｔｅｃｈｎｏｌ．）、第１９巻、Ｎｏ．４，第５６５－５６８頁（２００６年）．
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
液浸露光においては、通常のリソグラフィー特性（感度、解像性、エッチング耐性等）に加えて、液浸露光技術に対応した特性を有するレジスト材料が求められる。
例えば、液浸露光においては、レジスト膜と液浸溶媒とが接触すると、レジスト膜中の物質の液浸溶媒中への溶出（物質溶出）が生じる。物質溶出は、レジスト層の変質、液浸溶媒の屈折率の変化等の現象を生じさせ、リソグラフィー特性を悪化させる。この物質溶出の量は、レジスト膜表面の特性（例えば親水性・疎水性等）の影響を受けるため、例えばレジスト膜表面の疎水性が高まることによって、物質溶出が低減され得る。
【０００７】
また、液浸媒体が水である場合において、非特許文献１に記載されているようなスキャン式の液浸露光機を用いて浸漬露光を行う場合には、液浸媒体がレンズの移動に追随して移動する水追随性が求められる。水追随性が低いと、露光スピードが低下するため、生産性に影響を与えることが懸念される。この水追随性は、レジスト膜表面の疎水性を高める（疎水化する）ことによって向上すると考えられる。そして、水追随性を向上させることにより、高速スキャンスピードの実現が望まれる。
しかしながら、含フッ素化合物を含有する従来のレジスト組成物においては、レジスト膜表面の疎水性を高める効果が未だ充分でない問題がある。
本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、膜表面の疎水性が高いレジスト膜を形成できるポジ型レジスト組成物、及び当該ポジ型レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法を提供することを課題とする。
【課題を解決するための手段】
【０００８】
上記の課題を解決するために、本発明は以下の構成を採用した。
【０００９】

すなわち、本発明の第一の態様は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する基材成分（Ａ）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（Ｂ）と、含フッ素化合物成分（Ｆ）とを含有するポジ型レジスト組成物であって、前記基材成分（Ａ）は、下記一般式（ａ０－１）で表される構成単位（ａ０）と、酸解離性溶解抑制基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位（ａ１）とを有する高分子化合物（Ａ１）を含み、かつ、前記含フッ素化合物成分（Ｆ）は、塩基解離性基を含有する構成単位（ｆ１）を有する含フッ素高分子化合物（Ｆ１）を含むことを特徴とするポジ型レジスト組成物である。
【００１０】
【化１】



…（ａ０－１）

［式（ａ０－１）中、Ｒは水素原子、炭素数１～５のアルキル基又は炭素数１～５のハロゲン化アルキル基であり、$Ｒ^2$は２価の連結基であり、$Ｒ^3$はその環骨格中に$－ＳＯ_2－$を含む環式基である。］
【００１１】
本発明の第二の態様は、支持体上に、前記第一の態様のポジ型レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程および前記レジスト膜をアルカリ現像してレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法である。
【００１２】
本明細書および本特許請求の範囲において、「アルキル基」は、特に断りがない限り、直鎖状、分岐鎖状および環状の１価の飽和炭化水素基を包含するものとする。
また、「アルキレン基」は、特に断りがない限り、直鎖状、分岐鎖状および環状の２価の飽和炭化水素基を包含するものとする。
「低級アルキル基」は、炭素数１～５のアルキル基である。
「ハロゲン化アルキル基」は、アルキル基の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換された基であり、該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。
「脂肪族」とは、芳香族に対する相対的な概念であって、芳香族性を持たない基、化合物等を意味するものと定義する。
「構成単位」とは、高分子化合物（重合体、共重合体）を構成するモノマー単位（単量体単位）を意味する。
「露光」は、放射線の照射全般を含む概念とする。
【発明の効果】
【００１３】
本発明によれば、膜表面の疎水性が高いレジスト膜を形成できるポジ型レジスト組成物、及び当該ポジ型レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法を提供できる。
【図面の簡単な説明】
【００１４】
【図１】前進角（$θ_1$）、後退角（$θ_2$）及び転落角（$θ_3$）を説明する図である。

【発明を実施するための形態】
【００１５】
≪ポジ型レジスト組成物≫
本発明の第一の態様であるポジ型レジスト組成物は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する基材成分（Ａ）（以下「（Ａ）成分」という。）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（Ｂ）（以下「（Ｂ）成分」という。）と、含フッ素化合物成分（Ｆ）（以下「（Ｆ）成分」という。）とを含有する。
かかるポジ型レジスト組成物においては、放射線が照射（露光）されると、（Ｂ）成分から酸が発生し、該酸の作用により（Ａ）成分のアルカリ現像液に対する溶解性が増大する。そのため、レジストパターンの形成において、当該ポジ型レジスト組成物を用いて得られるレジスト膜に対して選択的露光を行うと、当該レジスト膜の露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が増大する一方で、未露光部のアルカリ現像液に対する溶解性は変化しないため、アルカリ現像を行うことにより、レジストパターンを形成できる。
本発明のポジ型レジスト組成物においては、さらに、含窒素有機化合物成分（Ｄ）を含有することが好ましい。
【００１６】
＜（Ａ）成分＞
本発明において、「基材成分」とは、膜形成能を有する有機化合物をいう。
かかる基材成分としては、好ましくは分子量が５００以上の有機化合物が用いられる。該有機化合物の分子量が５００以上であることにより、膜形成能が向上し、また、ナノレベルのレジストパターンを形成しやすい。
前記基材成分として用いられる「分子量が５００以上の有機化合物」は、非重合体と重合体とに大別される。
非重合体としては、通常、分子量が５００以上４０００未満のものが用いられる。以下、分子量が５００以上４０００未満の非重合体を低分子化合物という。
重合体としては、通常、分子量が２０００以上のものが用いられる。以下、分子量が２０００以上の重合体を高分子化合物という。高分子化合物の場合、「分子量」としてはＧＰＣ（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によるポリスチレン換算の質量平均分子量を用いるものとする。以下、高分子化合物を単に「樹脂」ということがある。
本発明において、（Ａ）成分は、前記一般式（ａ０－１）で表される構成単位（ａ０）と、酸解離性溶解抑制基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位（ａ１）とを有する高分子化合物（Ａ１）（以下「（Ａ１）成分」という。）を含む。
【００１７】
［（Ａ１）成分］
（Ａ１）成分は、構成単位（ａ０）と、構成単位（ａ１）とを有する高分子化合物である。
また、（Ａ１）成分は、構成単位（ａ０）及び構成単位（ａ１）に加えて、さらに、極性基含有脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位（ａ３）を有することが好ましい。
【００１８】
（構成単位（ａ０））
前記式（ａ０－１）中、Ｒは水素原子、炭素数１～５のアルキル基又は炭素数１～５のハロゲン化アルキル基である。
Ｒにおける炭素数１～５のアルキル基は、炭素数１～５の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。
Ｒにおけるハロゲン化アルキル基は、前記炭素数１～５のアルキル基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換された基である。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

Ｒとしては、水素原子、炭素数１～５のアルキル基または炭素数１～５のフッ素化アルキル基が好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子またはメチル基が最も好ましい。

【００１９】

前記式（ａ０－１）中、R^2は２価の連結基である。

R^2としては、置換基を有していてもよい２価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む２価の連結基等が好適なものとして挙げられる。

【００２０】

・置換基を有していてもよい２価の炭化水素基について

R^2において、該炭化水素基が「置換基を有する」とは、該炭化水素基における水素原子の一部または全部が、水素原子以外の基または原子で置換されていることを意味する。

該炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。脂肪族炭化水素基は、芳香族性を持たない炭化水素基を意味する。

該脂肪族炭化水素基は、飽和であってもよく、不飽和であってもよく、通常は飽和であることが好ましい。

【００２１】

前記脂肪族炭化水素基として、より具体的には、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素数が１～１０であることが好ましく、１～８がより好ましく、１～５がさらに好ましく、１～２が最も好ましい。

直鎖状の脂肪族炭化水素基としては、直鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、メチレン基［$-CH_2-$］、エチレン基［$-(CH_2)_2-$］、トリメチレン基［$-(CH_2)_3-$］、テトラメチレン基［$-(CH_2)_4-$］、ペンタメチレン基［$-(CH_2)_5-$］等が挙げられる。

分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては、分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、$-CH(CH_3)-$、$-CH(CH_2CH_3)-$、$-C(CH_3)_2-$、$-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$、$-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$、$-C(CH_2CH_3)_2-$等のアルキルメチレン基；$-CH(CH_3)CH_2-$、$-CH(CH_3)CH(CH_3)-$、$-C(CH_3)_2CH_2-$、$-CH(CH_2CH_3)CH_2-$、$-C(CH_2CH_3)_2-CH_2-$等のアルキルエチレン基；$-CH(CH_3)CH_2CH_2-$、$-CH_2CH(CH_3)CH_2-$等のアルキルトリメチレン基；$-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$、$-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$等のアルキルテトラメチレン基などのアルキルアルキレン基等が挙げられる。アルキルアルキレン基におけるアルキル基としては、炭素数１～５の直鎖状のアルキル基が好ましい。

鎖状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよく、有していなくてもよい。該置換基としては、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数１～５のフッ素化アルキル基、酸素原子（＝Ｏ）等が挙げられる。

【００２２】

構造中に環を含む脂肪族炭化水素基としては、環状の脂肪族炭化水素基（脂肪族炭化水素環から水素原子２個を除いた基）、該環状の脂肪族炭化水素基が前述した鎖状の脂肪族炭化水素基の末端に結合するか又は鎖状の脂肪族炭化水素基の途中に介在する基などが挙げられる。

環状の脂肪族炭化水素基は、炭素数が３～２０であることが好ましく、３～１２であることがより好ましい。

環状の脂肪族炭化水素基は、多環式基であってもよく、単環式基であってもよい。

単環式基としては、炭素数３～６のモノシクロアルカンから２個の水素原子を除いた基が好ましく、該モノシクロアルカンとしてはシクロペンタン、シクロヘキサン等が例示できる。

多環式基としては、炭素数７～１２のポリシクロアルカンから２個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとして具体的には、アダマンタン、ノルボルナン

、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

環状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。

この置換基としては、炭素数１～５のアルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数１～５のフッ素化アルキル基、酸素原子（＝Ｏ）等が挙げられる。

【００２３】

前記芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル（ｂｉｐｈｅｎｙｌ）基、フルオレニル（ｆｌｕｏｒｅｎｙｌ）基、ナフチル基、アントリル（ａｎｔｈｒｙｌ）基、フェナントリル基等の、１価の芳香族炭化水素基の芳香族炭化水素の核から水素原子をさらに１つ除いた２価の芳香族炭化水素基；

当該２価の芳香族炭化水素基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換された芳香族炭化水素基；

ベンジル基、フェネチル基、１－ナフチルメチル基、２－ナフチルメチル基、１－ナフチルエチル基、２－ナフチルエチル基等のアリールアルキル基等で、かつ、その芳香族炭化水素の核から水素原子をさらに１つ除いた芳香族炭化水素基等が挙げられる。

芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数１～５のアルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数１～５のフッ素化アルキル基、酸素原子（＝Ｏ）等が挙げられる。

【００２４】

・ヘテロ原子を含む２価の連結基について

R^2において、「ヘテロ原子を含む２価の連結基」におけるヘテロ原子とは、炭素原子および水素原子以外原子であり、たとえば酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子等が挙げられる。

ヘテロ原子を含む２価の連結基として、具体的には、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、カーボネート結合（－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－）、－ＮＨ－、$-NR^{04}-$（R^{04}はアルキル基、アシル基等の置換基である。）、－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－、＝Ｎ－、－Ｓ－、$-S(=O)_2-$、$-S(=O)_2-O-$等が挙げられる。また、これらの「ヘテロ原子を含む２価の連結基」と２価の炭化水素基との組み合わせ等が挙げられる。２価の炭化水素基としては、上述した置換基を有していてもよい炭化水素基と同様のものが挙げられ、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましい。

$-NR^{04}-$において、R^{04}はアルキル基、アシル基等の置換基である。該置換基（アルキル基、アシル基等）は、炭素数が１～１０であることが好ましく、１～８であることがさらに好ましく、１～５であることが特に好ましい。

【００２５】

R^2は、その構造中に酸解離性部位を有していてもよいし、有していなくてもよい。

「酸解離性部位」とは、R^2の構造内における、露光により発生する酸が作用して解離する部位をいう。R^2が酸解離性部位を有する場合、好ましくは第三級炭素原子を有する酸解離性部位を有することが好ましい。

【００２６】

本発明において、R^2の２価の連結基としては、アルキレン基、２価の脂肪族環式基またはヘテロ原子を含む２価の連結基が好ましい。これらの中でも、アルキレン基が特に好ましい。

R^2がアルキレン基である場合、該アルキレン基は、炭素数１～１０であることが好ましく、炭素数１～６であることがさらに好ましく、炭素数１～４であることが特に好ましく、炭素数１～３であることが最も好ましい。具体的には、前記で挙げた直鎖状のアルキレン基、分岐鎖状のアルキレン基と同様のものが挙げられる。

R^2が２価の脂肪族環式基である場合、該脂肪族環式基としては、前記「構造中に環を含む脂肪族炭化水素基」で挙げた環状の脂肪族炭化水素基と同様のものが挙げられる。

該脂肪族環式基としては、シクロペンタン、シクロヘキサン、ノルボルナン、イソボルナン、アダマンタン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンから水素原子が二個以上除かれた基であることが特に好ましい。

【００２７】

R^2がヘテロ原子を含む２価の連結基である場合、該連結基として好ましいものとしては、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－、－ＮＲ^{04}－（Ｒ^{04}はアルキル基、アシル基等の置換基である。）、－Ｓ－、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－Ｏ－、式－Ａ－Ｏ－Ｂ－で表される基、式－［Ａ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ］$_q$－Ｂ－で表される基等が挙げられる。ここで、ＡおよびＢはそれぞれ独立して置換基を有していてもよい２価の炭化水素基であり、ｑは０～３の整数である。

－Ａ－Ｏ－Ｂ－または－［Ａ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ］$_q$－Ｂ－において、ＡおよびＢは、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい２価の炭化水素基である。

ＡおよびＢにおける置換基を有していてもよい２価の炭化水素基としては、前記でR^2における「置換基を有していてもよい２価の炭化水素基」として挙げたものと同様のものが挙げられる。

Ａとしては、直鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、直鎖状のアルキレン基がより好ましく、炭素数１～５の直鎖状のアルキレン基がさらに好ましく、メチレン基またはエチレン基が特に好ましい。

Ｂとしては、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチレン基、エチレン基またはアルキルメチレン基がより好ましい。該アルキルメチレン基におけるアルキル基は、炭素数１～５の直鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数１～３の直鎖状のアルキル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

また、式－［Ａ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ］$_q$－Ｂ－で表される基において、ｑは０～３の整数であり、０～２の整数であることが好ましく、０または１がより好ましく、１が最も好ましい。

【００２８】

前記式（ａ０－１）中、R^3は、その環骨格中に－ＳＯ$_2$－を含む環式基である。

R^3における環式基とは、その環骨格中に－ＳＯ$_2$－を含む環を含有する環式基を示し、該環をひとつの目の環として数え、該環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。R^3における環式基は、単環式基であってもよく、多環式基であってもよい。

なかでも、R^3は、その環骨格中に－Ｏ－ＳＯ$_2$－を含む環式基、すなわちスルトン（ｓｕｌｔｏｎｅ）環、であることが特に好ましい。

R^3における環式基は、炭素数が３～３０であることが好ましく、４～２０であることがより好ましく、４～１５であることがさらに好ましく、４～１２であることが特に好ましい。

ただし、該炭素数は、環骨格を構成する炭素原子の数であり、置換基における炭素数を含まないものとする。

R^3における環式基は、脂肪族環式基であってもよく、芳香族環式基であってもよく、脂肪族環式基であることが好ましい。

R^3における脂肪族環式基としては、前記において挙げた環状の脂肪族炭化水素基の環骨格を構成する炭素原子の一部が－ＳＯ$_2$－または－Ｏ－ＳＯ$_2$－で置換されたものが挙げられる。

より具体的には、たとえば、前記単環式基としては、その環骨格を構成する－ＣＨ$_2$－が－ＳＯ$_2$－で置換されたモノシクロアルカンから水素原子１つを除いた基、その環を構成する－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－が－Ｏ－ＳＯ$_2$－で置換されたモノシクロアルカンから水素原子１つを除いた基等が挙げられる。また、前記多環式基としては、その環骨格を構成する－ＣＨ$_2$－が－ＳＯ$_2$－で置換されたポリシクロアルカン（ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等）から水素原子１つを除いた基、その環を構成する－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－が－Ｏ－ＳＯ$_2$－で置換されたポリシクロアルカンから水素原子１つを除いた基等が挙げられる。

【００２９】

Ｒ^{3}における環式基は、置換基を有していてもよい。該置換基としては、たとえばアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子（＝Ｏ）、－ＣＯＯＲ”、－ＯＣ（＝Ｏ）Ｒ”、ヒドロキシアルキル基、シアノ基等が挙げられる。Ｒ”は水素原子又はアルキル基を示す。

該置換基としてのアルキル基としては、炭素数１～６のアルキル基が好ましい。該アルキル基は、直鎖状または分岐鎖状であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

該置換基としてのアルコキシ基としては、炭素数１～６のアルコキシ基が好ましい。該アルコキシ基は、直鎖状または分岐鎖状であることが好ましい。具体的には、前記置換基としてのアルキル基として挙げたアルキル基に酸素原子（－Ｏ－）に結合した基が挙げられる。

該置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

該置換基のハロゲン化アルキル基としては、前記アルキル基の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

該置換基としてのハロゲン化アルキル基としては、前記置換基としてのアルキル基として挙げたアルキル基の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。該ハロゲン化アルキル基としてはフッ素化アルキル基が好ましく、特にパーフルオロアルキル基が好ましい。

前記－ＣＯＯＲ”、－ＯＣ（＝Ｏ）Ｒ”におけるＲ”は、いずれも、水素原子または炭素数１～１５の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基であることが好ましい。

Ｒ”が直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基の場合は、炭素数１～１０であることが好ましく、炭素数１～５であることがさらに好ましく、メチル基またはエチル基であることが特に好ましい。

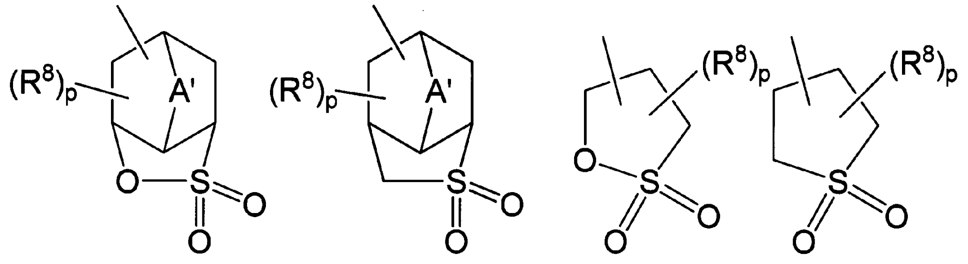
Ｒ”が環状のアルキル基の場合は、炭素数３～１５であることが好ましく、炭素数４～１２であることがさらに好ましく、炭素数５～１０が最も好ましい。具体的には、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから１個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから１個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

該置換基としてのヒドロキシアルキル基としては、炭素数が１～６であるものが好ましく、具体的には、前記置換基としてのアルキル基として挙げたアルキル基の水素原子の少なくとも１つが水酸基で置換された基が挙げられる。

Ｒ^{3}として、より具体的には、下記一般式（３－１）～（３－４）で表される基が挙げられる。

【００３０】

【化２】



（３－１）　（３－２）　（３－３）　（３－４）

［式中、Ａ’は酸素原子若しくは硫黄原子を含んでいてもよい炭素数１～５のアルキレン基、酸素原子又は硫黄原子であり；ｐは０～２の整数であり；Ｒ^{8}はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、水酸基、－ＣＯＯＲ”、－ＯＣ（＝Ｏ）Ｒ”、ヒドロキシアルキル基又はシアノ基であり、Ｒ”は水素原子又はアルキル基である。］

【００３１】

前記一般式（３－１）～（３－４）中、Ａ’は、酸素原子（－Ｏ－）若しくは硫黄原子（－Ｓ－）を含んでいてもよい炭素数１～５のアルキレン基、酸素原子又は硫黄原子である。

Ａ’における炭素数１～５のアルキレン基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基、ｎ－プロピレン基、イソプロピレン基等が挙げられる。

該アルキレン基が酸素原子または硫黄原子を含む場合、その具体例としては、前記アルキレン基の末端または炭素原子間に－Ｏ－または－Ｓ－が介在する基が挙げられ、たとえば－Ｏ－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$－Ｏ－ＣＨ$_2$－、－Ｓ－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$－Ｓ－ＣＨ$_2$－等が挙げられる。

Ａ’としては、炭素数１～５のアルキレン基または－Ｏ－が好ましく、炭素数１～５のアルキレン基がより好ましく、メチレン基が最も好ましい。

ｐは０～２の整数のいずれであってもよく、０が最も好ましい。

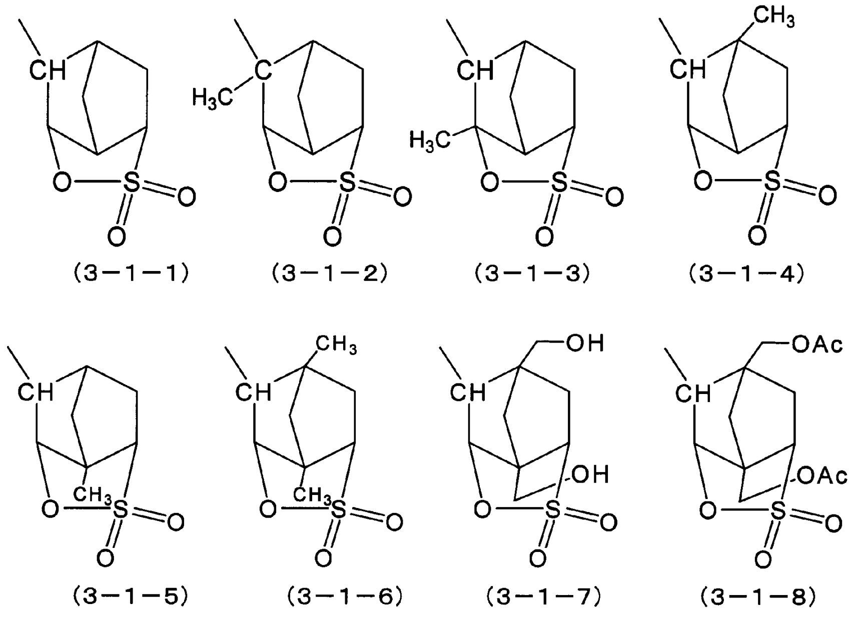
ｐが２である場合、複数のＲ^{8}はそれぞれ同じであってもよく、異なっていてもよい。

Ｒ^{8}におけるアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、－ＣＯＯＲ”、－ＯＣ（＝Ｏ）Ｒ”、ヒドロキシアルキル基としては、それぞれ、前記Ｒ^{3}における環式基が有していてもよい置換基として挙げたアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、－ＣＯＯＲ”、－ＯＣ（＝Ｏ）Ｒ”、ヒドロキシアルキル基と同様のものが挙げられる。

以下に、前記一般式（３－１）～（３－４）で表される具体的な環式基を例示する。なお、式中の「Ａｃ」はアセチル基を示す。

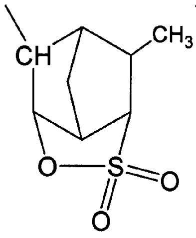
【００３２】

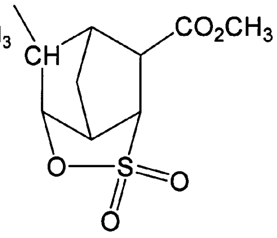
【化３】

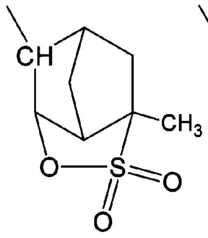


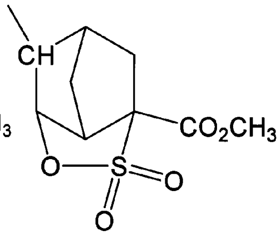
【００３３】

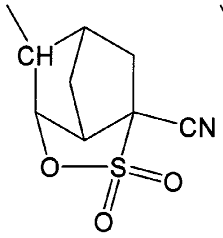
【化４】

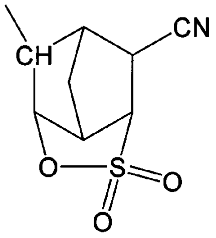

(3−1−9)

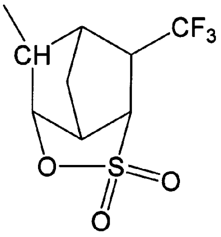

(3−1−10)

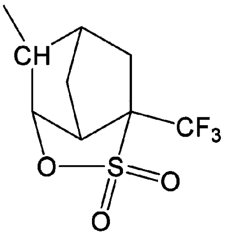

(3−1−11)

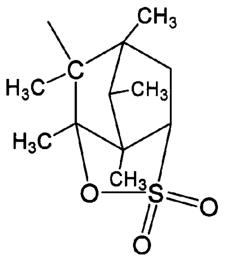

(3−1−12)


(3−1−13)


(3−1−14)

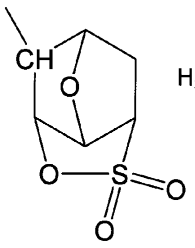

(3−1−15)


(3−1−16)

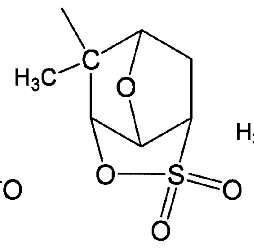

(3−1−17)

【００３４】

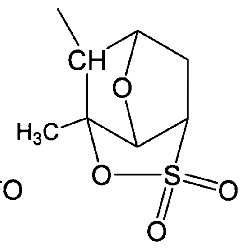
【化５】



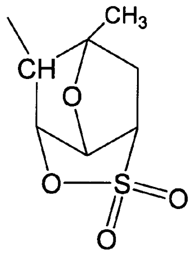
(3−1−18)



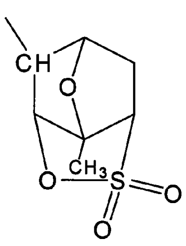
(3−1−19)



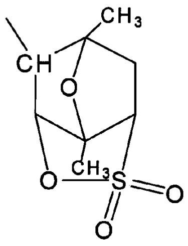
(3−1−20)



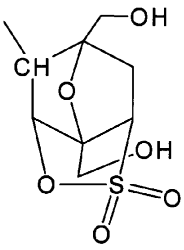
(3−1−21)



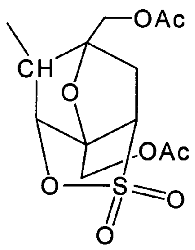
(3−1−22)



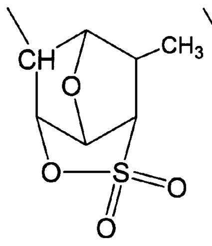
(3−1−23)



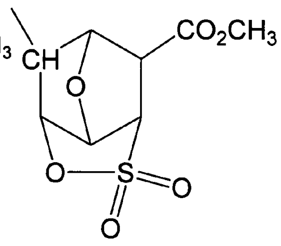
(3−1−24)



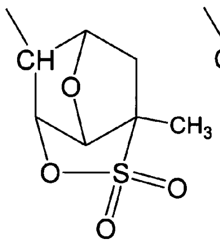
(3−1−25)



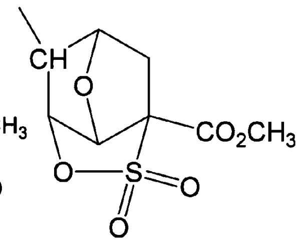
(3−1−26)



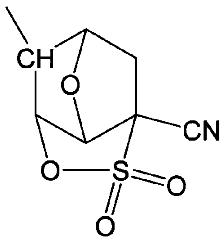
(3−1−27)



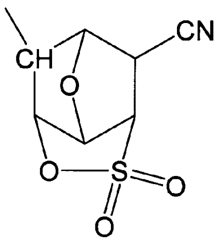
(3−1−28)



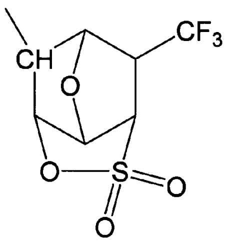
(3−1−29)



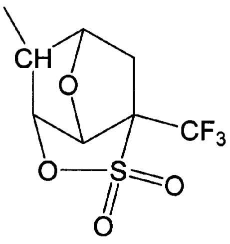
(3−1−30)



(3−1−31)



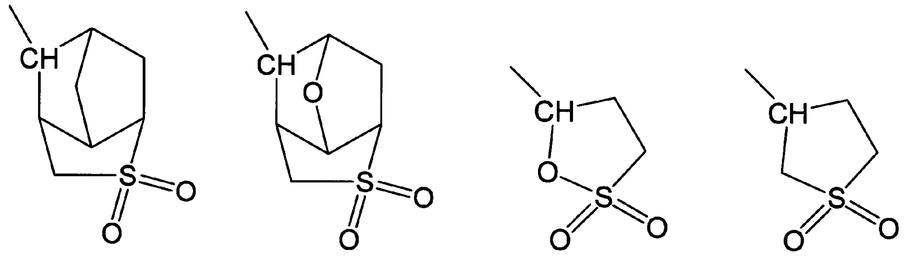
(3−1−32)



(3−1−33)

【００３５】

【化６】



（3−2−1）　（3−2−2）　（3−3−1）　（3−4−1）

【００３６】

上記の中でも、Ｒ^{3}としては、前記一般式（３－１）、（３－３）又は（３－４）で表される環式基が好ましく、前記一般式（３－１）で表される環式基であることが特に好ましい。

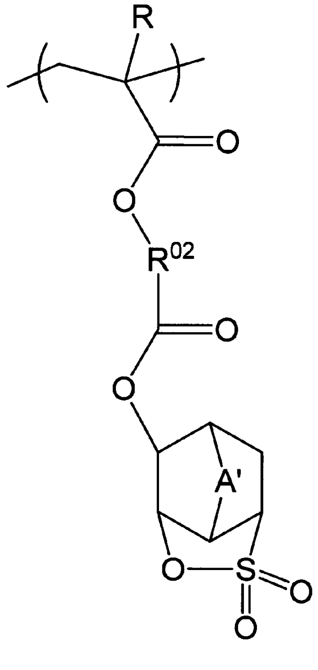
Ｒ^{3}として具体的には、前記化学式（３－１－１）、（３－１－１８）、（３－３－１）および（３－４－１）で表される環式基からなる群から選択される少なくとも一種を用いることがより好ましく、前記化学式（３－１－１）で表される環式基が最も好ましい。

【００３７】

本発明において、構成単位（ａ０）としては、下記一般式（ａ０－１－１１）で表される構成単位が特に好ましい。

【００３８】

【化７】



（ａ０－１－１１）

［式中、Ｒは前記と同じであり、Ｒ^{02}は直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基又は－Ａ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｂ－（Ａ、Ｂは前記と同じである。）であり、Ａ’は前記と同じである。］

【００３９】

Ｒ^{02}における直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基は、炭素数が１～１０であることが好ましく、１～８がより好ましく、１～５がさらに好ましく、１～３が特に好ましく、１～２が最も好ましい。

－Ａ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｂ－において、Ａ、Ｂは、それぞれ直鎖状または分岐鎖状のア

ルキレン基が好ましく、炭素数１～５のアルキレン基がさらに好ましく、メチレン基、エチレン基が特に好ましい。具体的には、－（ＣＨ$_2$）$_2$－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_2$－、－（ＣＨ$_2$）$_2$－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－（ＣＨ$_2$）$_2$－が挙げられる。

Ａ’はメチレン基、酸素原子（－Ｏ－）または硫黄原子（－Ｓ－）であることが好ましい。

【００４０】

構成単位（ａ０）は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

（Ａ１）成分中の構成単位（ａ０）の割合は、当該（Ａ１）成分を含有するポジ型レジスト組成物を用いてレジストパターンを形成する際の、露光余裕度（ＥＬマージン）、ＬＷＲ（ラインワイズラフネス）等のリソグラフィー特性に優れることから、（Ａ１）成分を構成する全構成単位の合計に対し、１～６０モル％であることが好ましく、５～５５モル％がより好ましく、１０～５０モル％がさらに好ましく、１５～４５モル％が最も好ましい。

【００４１】

（構成単位（ａ１））

構成単位（ａ１）は、前記構成単位（ａ０）に該当しない、酸解離性溶解抑制基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

構成単位（ａ１）における酸解離性溶解抑制基は、解離前は（Ａ１）成分全体をアルカリ現像液に対して難溶とするアルカリ溶解抑制性を有するとともに、酸により解離してこの（Ａ１）成分全体のアルカリ現像液に対する溶解性を増大させるものであり、これまで、化学増幅型レジスト用のベース樹脂の酸解離性溶解抑制基として提案されているものを使用することができる。一般的には、（メタ）アクリル酸等におけるカルボキシ基と環状または鎖状の第３級アルキルエステルを形成する基；アルコキシアルキル基等のアセタール型酸解離性溶解抑制基などが広く知られている。

ここで、「第３級アルキルエステル」とは、カルボキシ基の水素原子が、鎖状または環状のアルキル基で置換されることによりエステルを形成しており、そのカルボニルオキシ基（－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－）の末端の酸素原子に、前記鎖状または環状のアルキル基の第３級炭素原子が結合している構造を示す。この第３級アルキルエステルにおいては、酸が作用すると、酸素原子と第３級炭素原子との間で結合が切断される。

なお、前記鎖状または環状のアルキル基は置換基を有していてもよい。

以下、カルボキシ基と第３級アルキルエステルを構成することにより、酸解離性となっている基を、便宜上、「第３級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基」という。

【００４２】

第３級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基としては、脂肪族分岐鎖状酸解離性溶解抑制基、脂肪族環式基を含有する酸解離性溶解抑制基が挙げられる。

ここで、「脂肪族分岐鎖状」とは、芳香族性を持たない分岐鎖状の構造を有することを示す。「脂肪族分岐鎖状酸解離性溶解抑制基」の構造は、炭素および水素からなる基（炭化水素基）であることに限定はされないが、炭化水素基であることが好ましい。

また、「炭化水素基」は飽和または不飽和のいずれでもよいが、通常は飽和であることが好ましい。

脂肪族分岐鎖状酸解離性溶解抑制基としては、たとえば、－Ｃ（Ｒ^{71}）（Ｒ^{72}）（Ｒ^{73}）で表される基が挙げられる。式中、Ｒ^{71}～Ｒ^{73}は、それぞれ独立に、炭素数１～５の直鎖状のアルキル基である。－Ｃ（Ｒ^{71}）（Ｒ^{72}）（Ｒ^{73}）で表される基は、炭素数が４～８であることが好ましく、具体的にはｔｅｒｔ－ブチル基、２－メチル－２－ブチル基、２－メチル－２－ペンチル基、３－メチル－３－ペンチル基などが挙げられる。特にｔｅｒｔ－ブチル基が好ましい。

【００４３】

「脂肪族環式基」は、芳香族性を持たない単環式基または多環式基であることを示す。

構成単位（ａ１）における「脂肪族環式基」は、置換基を有していてもよいし、有して

いなくてもよい。置換基としては、炭素数１～５のアルキル基、炭素数１～５のアルコキシ基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数１～５のフッ素化アルキル基、酸素原子（＝Ｏ）、等が挙げられる。

「脂肪族環式基」の置換基を除いた基本の環の構造は、炭素および水素からなる基（炭化水素基）であることに限定はされないが、炭化水素基であることが好ましい。

また、「炭化水素基」は飽和または不飽和のいずれでもよいが、通常は飽和であることが好ましい。「脂肪族環式基」は、多環式基であることが好ましい。

脂肪族環式基としては、例えば、炭素数１～５のアルキル基、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカンから１個以上の水素原子を除いた基、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから１個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンから１個以上の水素原子を除いた基や、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから１個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。また、これらのモノシクロアルカンから１個以上の水素原子を除いた基またはポリシクロアルカンから１個以上の水素原子を除いた基の環を構成する炭素原子の一部がエーテル性酸素原子（－Ｏ－）で置換されたものであってもよい。

【００４４】

脂肪族環式基を含有する酸解離性溶解抑制基としては、たとえば、

（ｉ）１価の脂肪族環式基の環骨格上に第３級炭素原子を有する基；

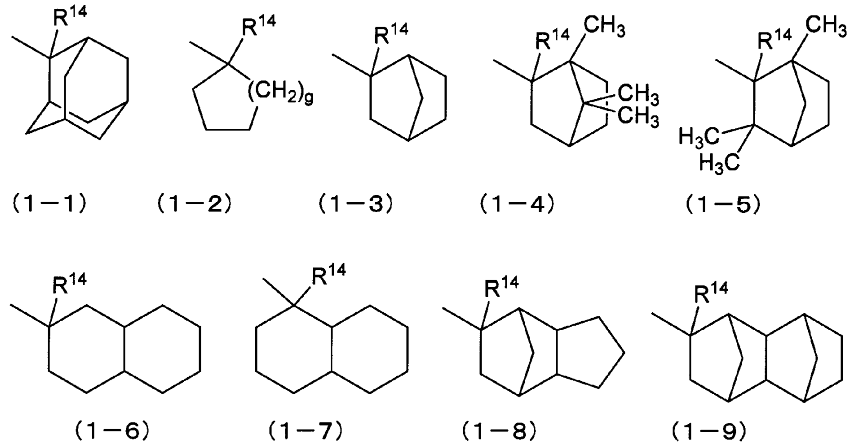
（ｉｉ）１価の脂肪族環式基と、これに結合する第３級炭素原子を有する分岐鎖状アルキレンとを有する基、等が挙げられる。

（ｉ）１価の脂肪族環式基の環骨格上に第３級炭素原子を有する基の具体例としては、たとえば、下記一般式（１－１）～（１－９）で表される基等が挙げられる。

（ｉｉ）１価の脂肪族環式基と、これに結合する第３級炭素原子を有する分岐鎖状アルキレン基とを有する基の具体例としては、たとえば、下記一般式（２－１）～（２－６）で表される基等が挙げられる。

【００４５】

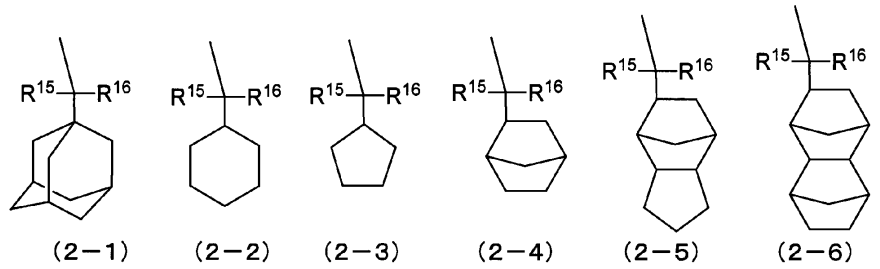
【化８】



［式中、R^{14}はアルキル基であり、ｇは０～８の整数である。］

【００４６】

【化９】



［式中、Ｒ^{15}およびＲ^{16}は、それぞれ独立してアルキル基である。］

【００４７】

上記Ｒ^{14}のアルキル基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましい。

該直鎖状のアルキル基は、炭素数が１～５であることが好ましく、１～４がより好ましく、１または2がさらに好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｎ－ペンチル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基、エチル基またはｎ－ブチル基が好ましく、メチル基またはエチル基がより好ましい。

該分岐鎖状のアルキル基は、炭素数が３～１０であることが好ましく、３～５がより好ましい。具体的には、イソプロピル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられ、イソプロピル基であることが最も好ましい。

ｇは０～３の整数が好ましく、１～３の整数がより好ましく、１または2がさらに好ましい。

Ｒ^{15}～Ｒ^{16}のアルキル基としては、Ｒ^{14}のアルキル基と同様のものが挙げられる。

上記式（１－１）～（１－９）、（２－１）～（２－６）中、環を構成する炭素原子の一部がエーテル性酸素原子（－Ｏ－）で置換されていてもよい。

また、式（１－１）～（１－９）、（２－１）～（２－６）中、環を構成する炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。該置換基としては、炭素数１～５のアルキル基、フッ素原子、フッ素化アルキル基が挙げられる。

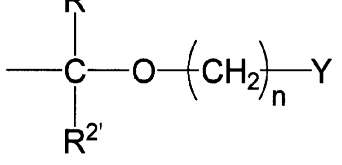
【００４８】

「アセタール型酸解離性溶解抑制基」は、一般的に、カルボキシ基、水酸基等のアルカリ可溶性基末端の水素原子と置換して酸素原子と結合している。そして、露光により酸が発生すると、この酸が作用して、アセタール型酸解離性溶解抑制基と、当該アセタール型酸解離性溶解抑制基が結合した酸素原子との間で結合が切断される。

アセタール型酸解離性溶解抑制基としては、たとえば、下記一般式（ｐ１）で表される基が挙げられる。

【００４９】

【化１０】



…（ｐ１）

［式中、Ｒ$^{1'}$，Ｒ$^{2'}$はそれぞれ独立して水素原子または炭素数１～５のアルキル基を表し、ｎは０～３の整数を表し、Ｙは炭素数１～５のアルキル基または脂肪族環式基を表す。］

【００５０】

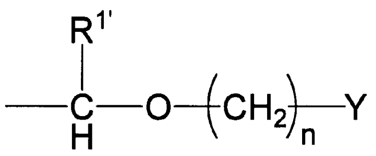
前記式（ｐ１）中、ｎは、０～２の整数であることが好ましく、０または1がより好ましく、０が最も好ましい。

Ｒ^{1}’，Ｒ^{2}’における炭素数１～５のアルキル基としては、上記Ｒにおける炭素数１～５のアルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

本発明においては、Ｒ^{1}’，Ｒ^{2}’のうち少なくとも１つが水素原子であることが好ましい。すなわち、酸解離性溶解抑制基（ｐ１）が、下記一般式（ｐ１－１）で表される基であることが好ましい。

【００５１】

【化１１】



…（ｐ１－１）

［式中、Ｒ^{1}’、ｎ、Ｙは上記と同じである。］

【００５２】

Ｙにおける炭素数１～５のアルキル基としては、上記Ｒにおける炭素数１～５のアルキル基と同様のものが挙げられる。

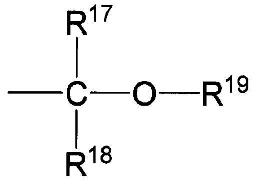
Ｙの脂肪族環式基としては、従来ＡｒＦレジスト等において多数提案されている単環又は多環式の脂肪族環式基の中から適宜選択して用いることができ、たとえば上記「脂肪族環式基」と同様のものが例示できる。

【００５３】

また、アセタール型酸解離性溶解抑制基としては、下記一般式（ｐ２）で示される基も挙げられる。

【００５４】

【化１２】



…（ｐ２）

［式中、Ｒ^{17}、Ｒ^{18}はそれぞれ独立して直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基または水素原子であり；Ｒ^{19}は直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基である。または、Ｒ^{17}およびＲ^{19}がそれぞれ独立に直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基であって、Ｒ^{17}の末端とＲ^{19}の末端とが結合して環を形成していてもよい。］

【００５５】

Ｒ^{17}、Ｒ^{18}において、アルキル基の炭素数は、好ましくは１～１５であり、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、エチル基、メチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

特にＲ^{17}、Ｒ^{18}の一方が水素原子で、他方がメチル基であることが好ましい。

Ｒ^{19}は直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基であり、炭素数は、好ましくは１～１５であり、直鎖状、分岐鎖状又は環状のいずれでもよい。

Ｒ^{19}が直鎖状、分岐鎖状の場合は、炭素数１～５であることが好ましく、エチル基、メチル基がさらに好ましく、特にエチル基が最も好ましい。

Ｒ^{19}が環状の場合は、炭素数４～１５であることが好ましく、炭素数４～１２であることがさらに好ましく、炭素数５～１０が最も好ましい。具体的には、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカ

ン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等のポリシクロアルカンから１個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のポリシクロアルカンから１個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。中でもアダマンタンから１個以上の水素原子を除いた基が好ましい。

また、上記式（ｐ２）においては、R^{17}及びR^{19}がそれぞれ独立に直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基（好ましくは炭素数１～５のアルキレン基）であって、R^{19}の末端とR^{17}の末端とが結合していてもよい。

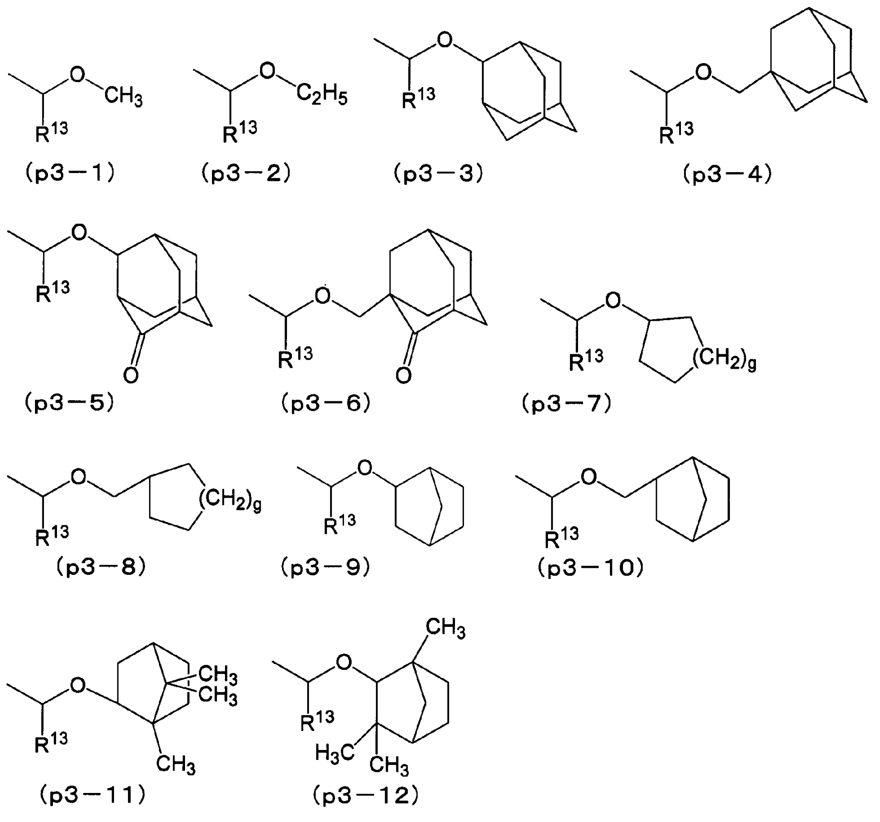
この場合、R^{17}と、R^{19}と、R^{19}が結合した酸素原子と、該酸素原子およびR^{17}が結合した炭素原子とにより環式基が形成されている。該環式基としては、４～７員環が好ましく、４～６員環がより好ましい。該環式基の具体例としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が挙げられる。

【００５６】

アセタール型酸解離性溶解抑制基の具体例としては、たとえば、下記式（ｐ３－１）～（ｐ３－１２）で表される基等が挙げられる。

【００５７】

【化１３】



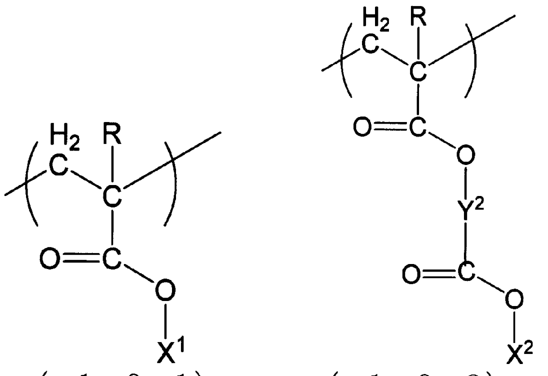
［式中、R^{13}は水素原子またはメチル基であり、ｇは前記と同じである。］

【００５８】

構成単位（ａ１）として、より具体的には、下記一般式（ａ１－０－１）で表される構成単位、下記一般式（ａ１－０－２）で表される構成単位等が挙げられる。

【００５９】

【化１４】



（ａ１－０－１）　（ａ１－０－２）

［式中、Ｒは水素原子、炭素数１～５のアルキル基または炭素数１～５のハロゲン化アルキル基であり；Ｘ^{1}は酸解離性溶解抑制基であり；Ｙ^{2}は２価の連結基であり；Ｘ^{2}は酸解離性溶解抑制基である。］

【００６０】

一般式（ａ１－０－１）中、Ｒは、前記式（ａ０－１）中のＲと同様である。

Ｘ^{1}は、酸解離性溶解抑制基であれば特に限定されることはなく、例えば上述した第３級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基、アセタール型酸解離性溶解抑制基などを挙げることができ、第３級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基が好ましい。

【００６１】

一般式（ａ１－０－２）において、Ｒは上記と同様である。

Ｘ^{2}は、式（ａ１－０－１）中のＸ^{1}と同様である。

Ｙ^{2}の２価の連結基としては、前記式（ａ０－１）中のＲ^{2}と同様のものが挙げられる。

Ｙ^{2}としては、前記Ｒ^{2}についての説明において例示したアルキレン基、２価の脂肪族環式基またはヘテロ原子を含む２価の連結基が好ましい。これらの中でも、ヘテロ原子を含む２価の連結基が好ましく、特に、ヘテロ原子として酸素原子を有する直鎖状の基、例えばエステル結合を含む基が特に好ましい。

中でも、前記－Ａ－Ｏ－Ｂ－または－Ａ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｂ－で表される基が好ましく、特に、－（ＣＨ$_2$）$_x$－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_y$－で表される基が好ましい。

ｘは１～５の整数であり、１または２が好ましく、１が最も好ましい。

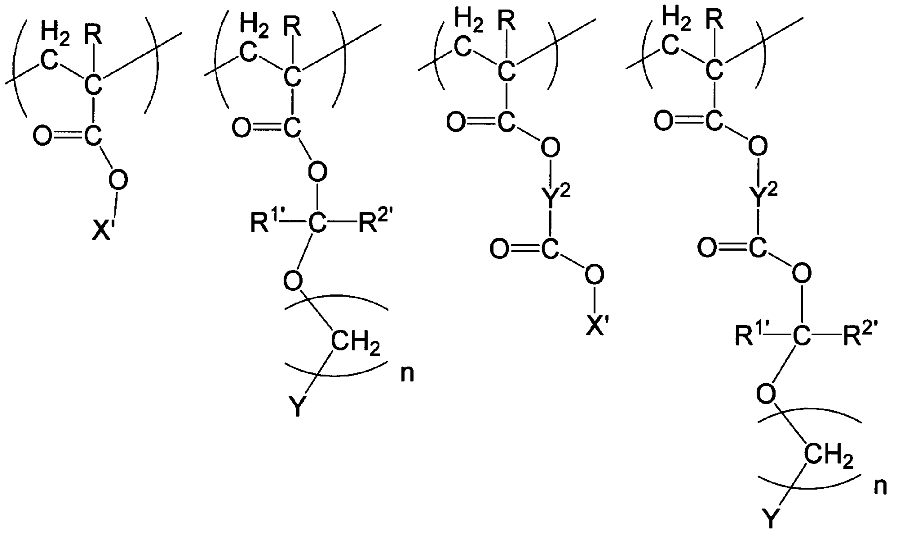
ｙは１～５の整数であり、１または２が好ましく、１が最も好ましい。

【００６２】

構成単位（ａ１）として、より具体的には、下記一般式（ａ１－１）～（ａ１－４）で表される構成単位が挙げられる。

【００６３】

【化１５】



（ａ１－１）　（ａ１－２）　（ａ１－３）　（ａ１－４）

［式中、Ｘ’は第３級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基を表し、Ｙは炭素数１～５のアルキル基、または脂肪族環式基を表し；ｎは０～３の整数を表し；Ｙ^{2}は２価の連結基を表し；Ｒは前記と同じであり、Ｒ^{1}’、Ｒ^{2}’はそれぞれ独立して水素原子または炭素数１～５のアルキル基を表す。］

【００６４】

前記式中、Ｘ’は、前記Ｘ^{1}において例示した第３級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基と同様のものが挙げられる。

Ｒ^{1}’、Ｒ^{2}’、ｎ、Ｙとしては、それぞれ、上述の「アセタール型酸解離性溶解抑制基」の説明において挙げた一般式（ｐ１）におけるＲ^{1}’、Ｒ^{2}’、ｎ、Ｙと同様のものが挙げられる。

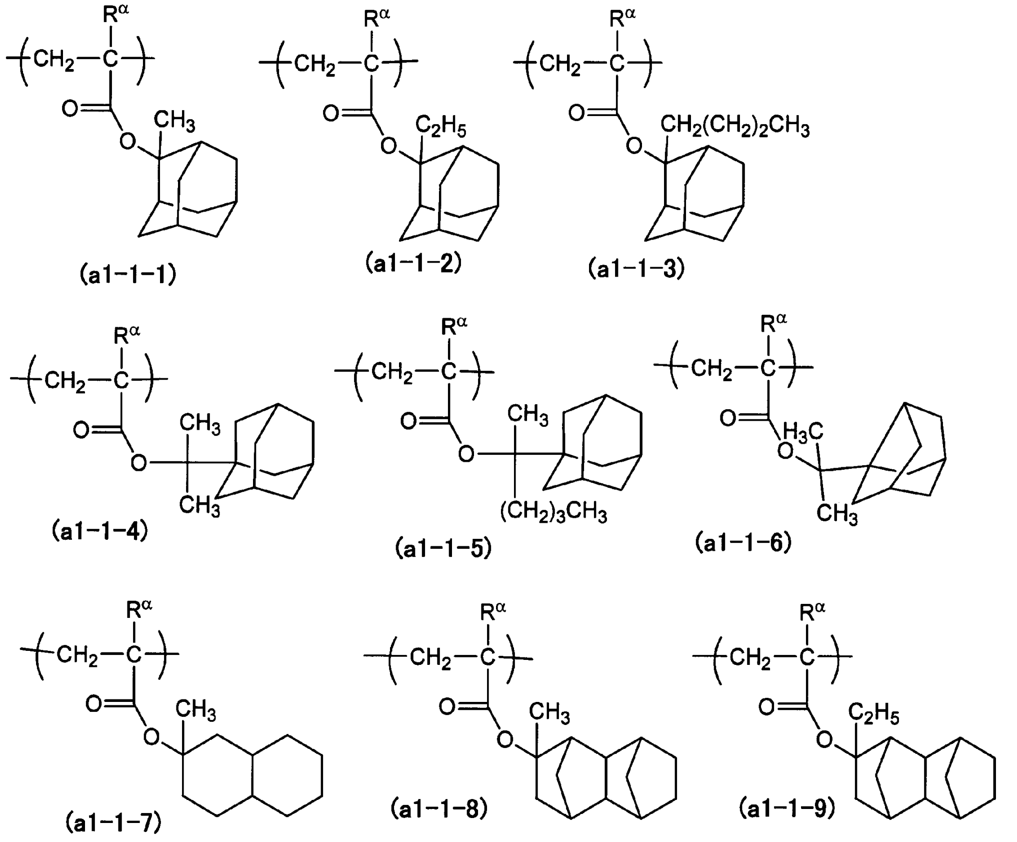
Ｙ^{2}としては、上述の一般式（ａ１－０－２）におけるＹ^{2}と同様のものが挙げられる。

以下に、上記一般式（ａ１－１）～（ａ１－４）で表される構成単位の具体例を示す。

以下の各式中、Ｒ$^{\alpha}$は、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。

【００６５】

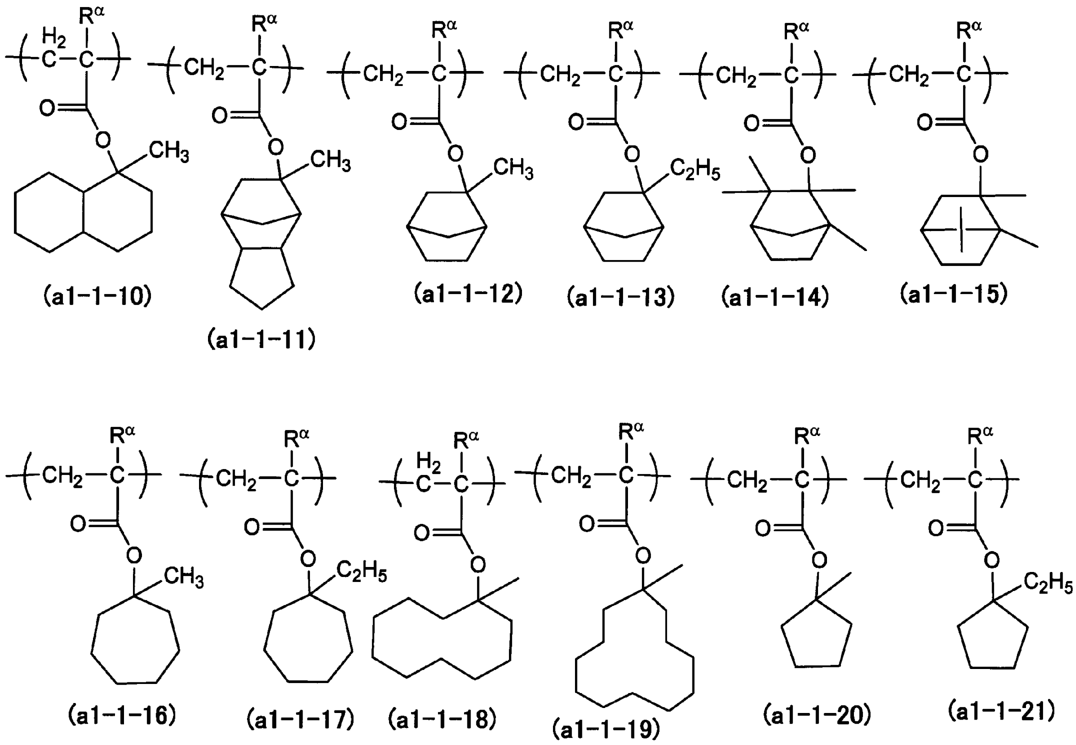
【化１６】



(a1-1-1) (a1-1-2) (a1-1-3) (a1-1-4) (a1-1-5) (a1-1-6) (a1-1-7) (a1-1-8) (a1-1-9)

【００６６】

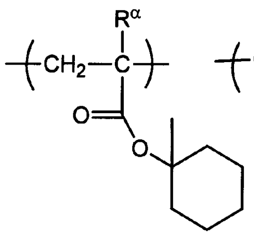
【化１７】



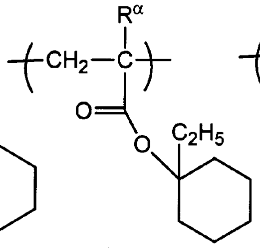
(a1-1-10) (a1-1-11) (a1-1-12) (a1-1-13) (a1-1-14) (a1-1-15) (a1-1-16) (a1-1-17) (a1-1-18) (a1-1-19) (a1-1-20) (a1-1-21)

【００６７】

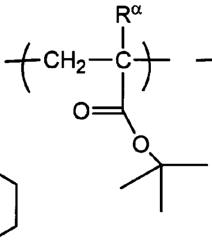
【化１８】



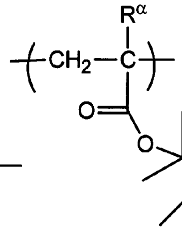
(a1-1-22)



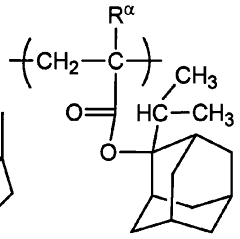
(a1-1-23)



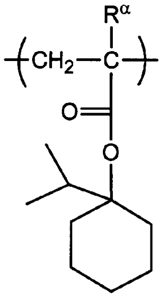
(a1-1-24)



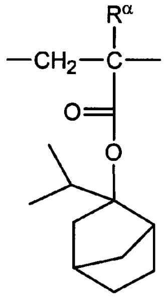
(a1-1-25)



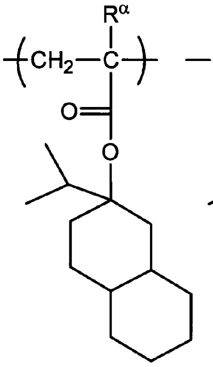
(a1-1-26)



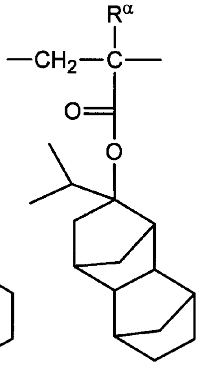
(a1-1-27)



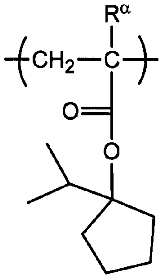
(a1-1-28)



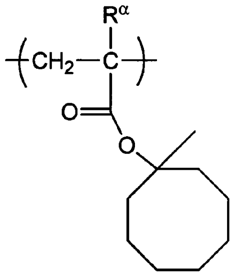
(a1-1-29)



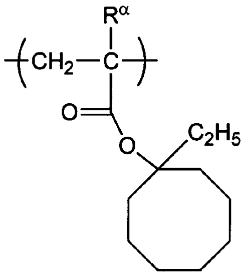
(a1-1-30)



(a1-1-31)



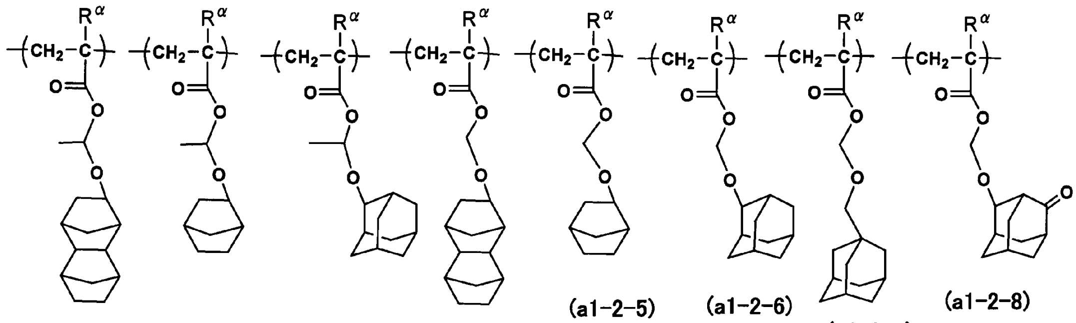
(a1-1-32)



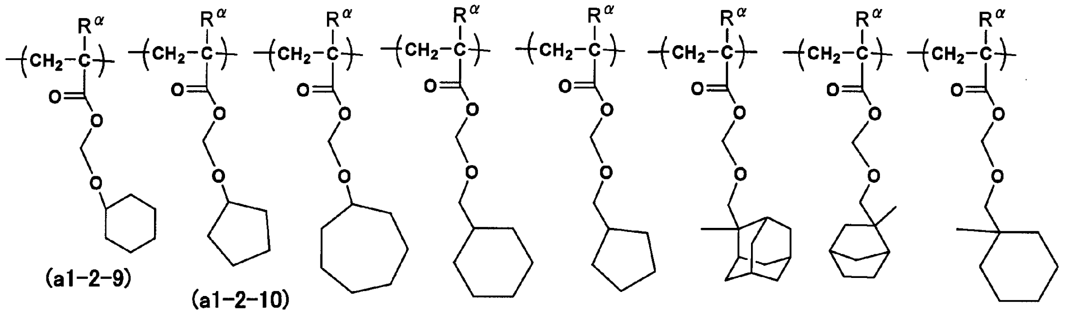
(a1-1-33)

【００６８】

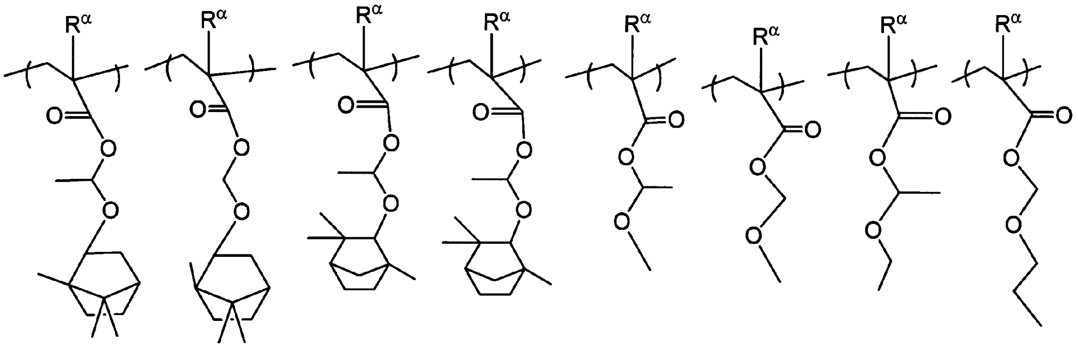
【化１９】



(a1-2-1) (a1-2-2) (a1-2-3) (a1-2-4) (a1-2-5) (a1-2-6) (a1-2-7) (a1-2-8)



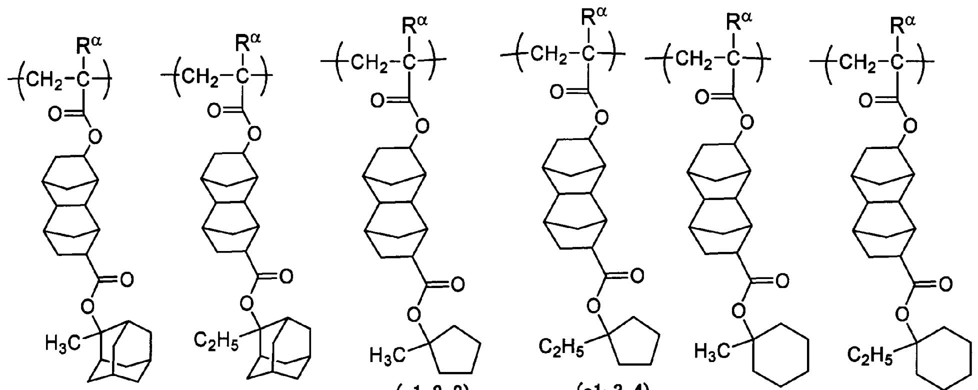
(a1-2-9) (a1-2-10) (a1-2-11) (a1-2-12) (a1-2-13) (a1-2-14) (a1-2-15) (a1-2-16)



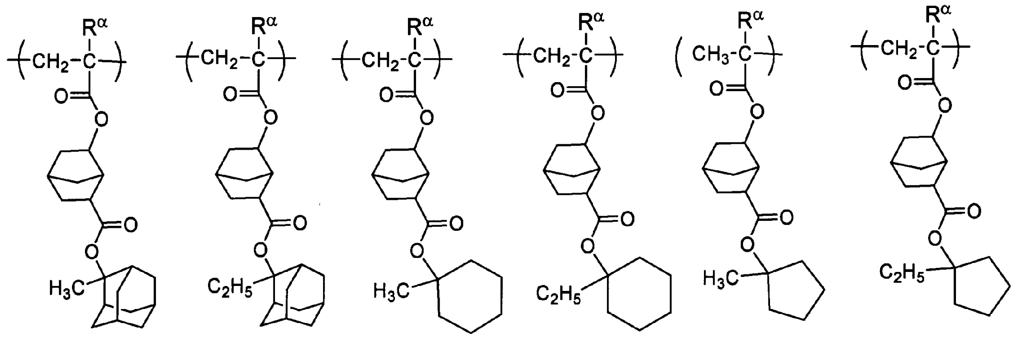
(a1-2-17) (a1-2-18) (a1-2-19) (a1-2-20) (a1-2-21) (a1-2-22) (a1-2-23) (a1-2-24)

【００６９】

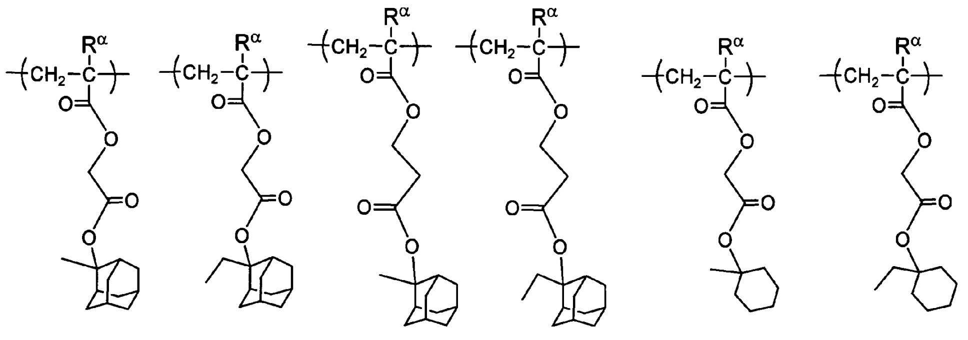
【化２０】



(a1-3-1) (a1-3-2) (a1-3-3) (a1-3-4) (a1-3-5) (a1-3-6)



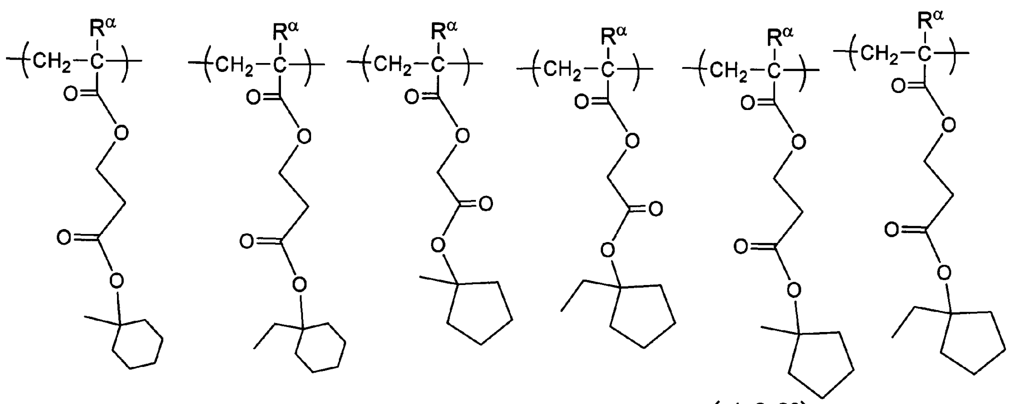
(a1-3-7) (a1-3-8) (a1-3-9) (a1-3-10) (a1-3-11) (a1-3-12)



(a1-3-13) (a1-3-14) (a1-3-15) (a1-3-16) (a1-3-17) (a1-3-18)

【００７０】

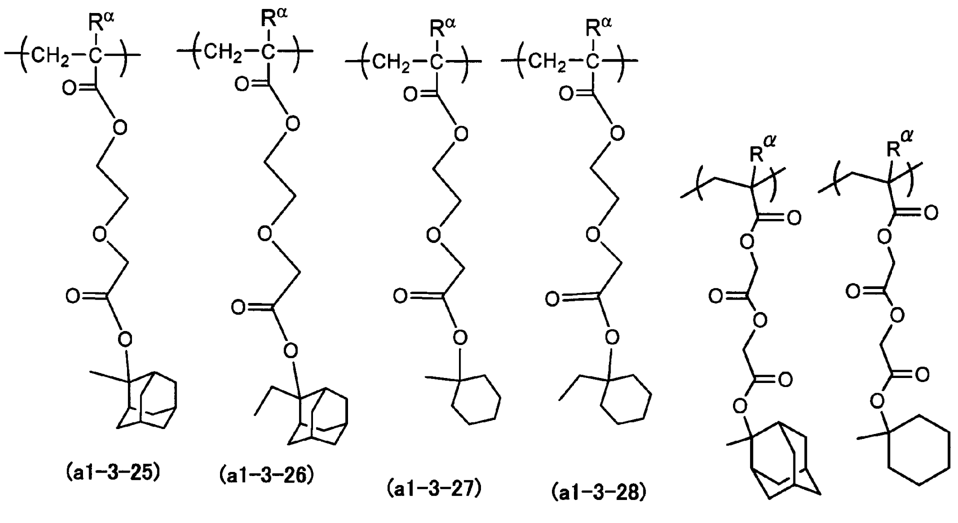
【化２１】



(a1-3-19) (a1-3-20) (a1-3-21) (a1-3-22) (a1-3-23) (a1-3-24)

【００７１】

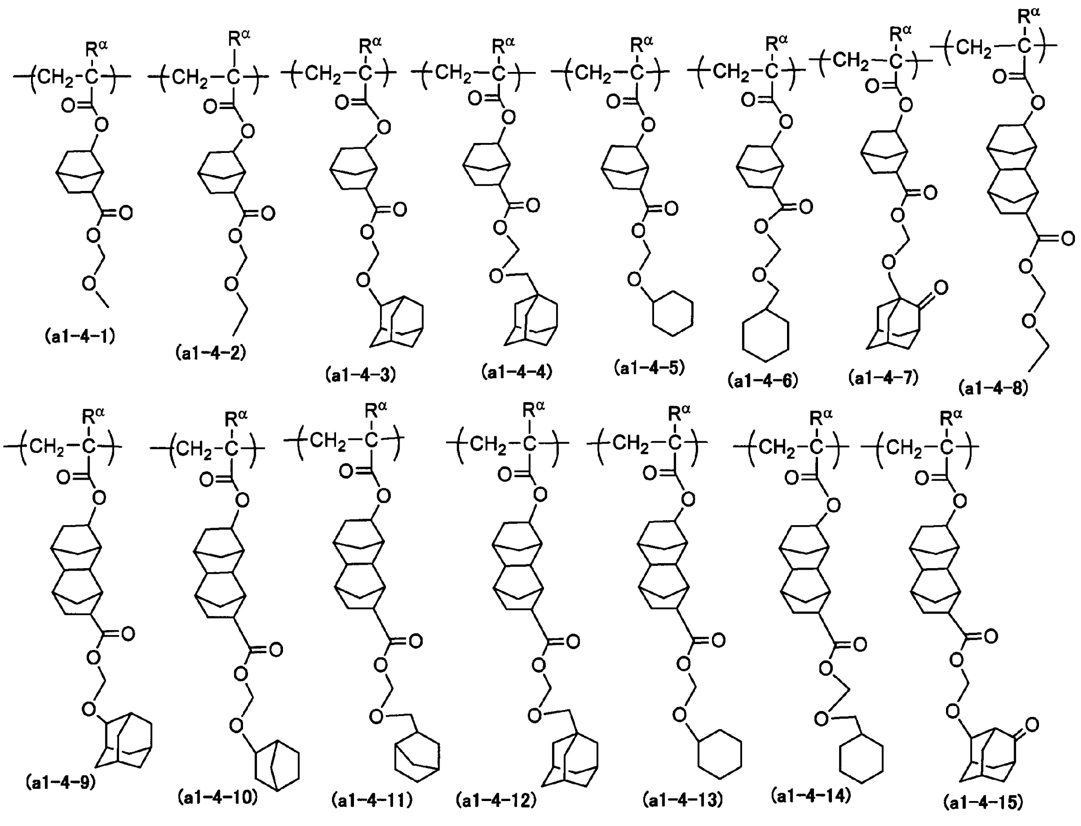
【化２２】



(a1-3-25) (a1-3-26) (a1-3-27) (a1-3-28) (a1-3-29) (a1-3-30)

【００７２】

【化２３】



(a1-4-1) (a1-4-2) (a1-4-3) (a1-4-4) (a1-4-5) (a1-4-6) (a1-4-7) (a1-4-8) (a1-4-9) (a1-4-10) (a1-4-11) (a1-4-12) (a1-4-13) (a1-4-14) (a1-4-15)

【００７３】

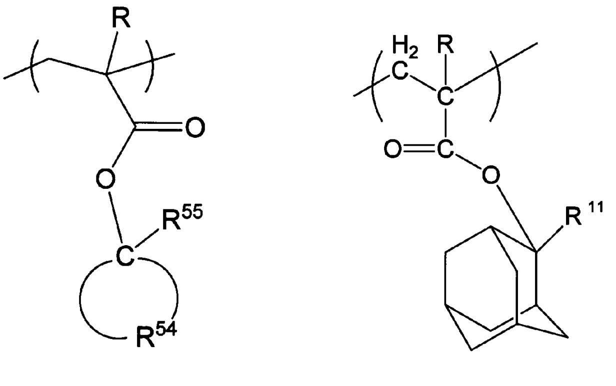
構成単位（ａ１）は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明において、構成単位（ａ１）としては、特に、ＥＬマージン、ＬＷＲ、解像性等のリソグラフィー特性、レジストパターン形状が優れることから、前記一般式（ａ１－１）の具体例として例示した、式（ａ１－１－１）～式（ａ１－１－２）および式（ａ１－１－７）～（ａ１－１－１５）を包含する下記一般式（ａ１－１－０１）で表される構成単位が好ましい。

下記一般式（ａ１－１－０１）で表される構成単位としては、特に、前記式（ａ１－１－１）～式（ａ１－１－２）を包括する下記一般式（ａ１－１－１０１）で表される構成単位が好ましい。

【００７４】

【化２４】



（ａ１－１－０１）　（ａ１－１－１０１）

［式中、Ｒは前記と同じであり、Ｒ^{55}およびＲ^{11}はそれぞれ独立に炭素数１～５の直鎖状のアルキル基であり、Ｒ^{54}は、当該Ｒ^{54}が結合した炭素原子と共に脂肪族多環式基を形成する基である。］

【００７５】

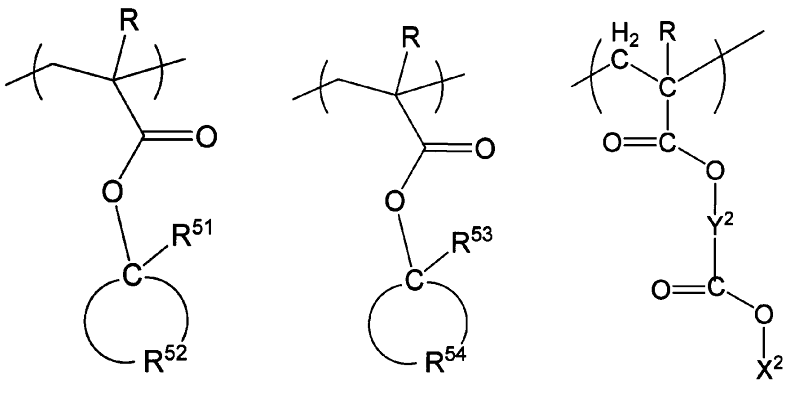
前記式（ａ１－１－０１）中、Ｒ^{54}が、当該Ｒ^{54}が結合した炭素原子と共に形成する脂肪族多環式基としては、前記第３級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基において挙げた脂肪族環式基のうち、多環式基であるものと同様のものが挙げられる。

【００７６】

また、（Ａ１）成分は、構成単位（ａ１）として、下記一般式（ａ１－０－１１）で表される構成単位、下記一般式（ａ１－０－１２）で表される構成単位及び下記一般式（ａ１－０－２）で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも１種の構成単位を有することも好ましい。

【００７７】

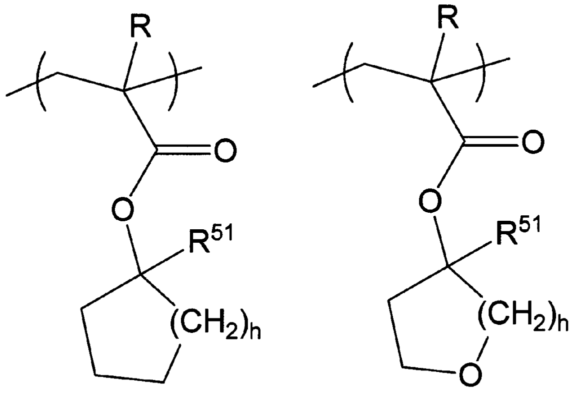
【化２５】



（ａ１－０－１１）　（ａ１－０－１２）　（ａ１－０－２）

［式中、Ｒは水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基であり、Ｒ^{51}はアルキル基であり、Ｒ^{52}は、当該Ｒ^{52}が結合した炭素原子と共に脂肪族単環式基を形成する基であり、Ｒ^{53}は分岐鎖状のアルキル基であり、Ｒ^{54}は前記式（ａ１－１－０１）におけるＲ^{54}と同じであり、Ｙ^{2}は２価の連結基であり、Ｘ^{2}は酸解離性溶解抑制基である。］

【００７８】
各式中、Ｒ、Ｙ^{2}、Ｘ^{2}についての説明は前記と同じである。
式（ａ１－０－１１）中、Ｒ^{51}のアルキル基としては、前記式（１－１）～（１－９）中のＲ^{14}のアルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基又はエチル基が好ましく、エチル基が最も好ましい。
Ｒ^{52}が、当該Ｒ^{52}が結合した炭素原子と共に形成する脂肪族単環式基としては、前記第３級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基において挙げた脂肪族環式基のうち、単環式基であるものと同様のものが挙げられる。具体的には、モノシクロアルカンから１個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。該モノシクロアルカンは、３～１１員環であることが好ましく、３～８員環であることがより好ましく、４～６員環がさらに好ましく、５または６員環が特に好ましい。
該モノシクロアルカンは、環を構成する炭素原子の一部がエーテル性酸素原子（－Ｏ－）で置換されていてもよいし、されていなくてもよい。
また、該モノシクロアルカンは、置換基として、低級アルキル基、フッ素原子またはフッ素化アルキル基を有していてもよい。
かかる脂肪族単環式基を構成するＲ^{52}としては、たとえば、炭素原子間にエーテル性酸素原子（－Ｏ－）が介在してもよい直鎖状のアルキレン基が挙げられる。
【００７９】
式（ａ１－０－１１）で表される構成単位の具体例としては、前記式（ａ１－１－１６）～（ａ１－１－２３）で表される構成単位が挙げられる。これらの中でも、式（ａ１－１－１６）～（ａ１－１－１７）、（ａ１－１－２０）～（ａ１－１－２３）および（ａ１－１－３２）～（ａ１－１－３３）で表される構成単位を包括する下記（ａ１－１－０２）で表される構成単位が好ましい。また、下記（ａ１－１－０２’）で表される構成単位も好ましい。
各式中、ｈは、１または2が好ましく、２が最も好ましい。
【００８０】
【化２６】



（ａ１－１－０２）　（ａ１－１－０２’）

（式中、Ｒ、Ｒ^{51}はそれぞれ前記と同じであり、ｈは１～６の整数である。）
【００８１】
式（ａ１－０－１２）中、Ｒ^{53}の分岐鎖状のアルキル基としては、前記式（１－１）～（１－９）中のＲ^{14}のアルキル基で挙げた分岐鎖状のアルキル基と同様のものが挙げられ、イソプロピル基が最も好ましい。
Ｒ^{54}は、前記式（ａ１－１－０１）におけるＲ^{54}と同じである。
式（ａ１－０－１２）で表される構成単位の具体例としては、前記式（ａ１－１－２６）～（ａ１－１－３１）で表される構成単位が挙げられる。
【００８２】
式（ａ１－０－２）で表される構成単位としては、前記式（ａ１－３）または（ａ１－

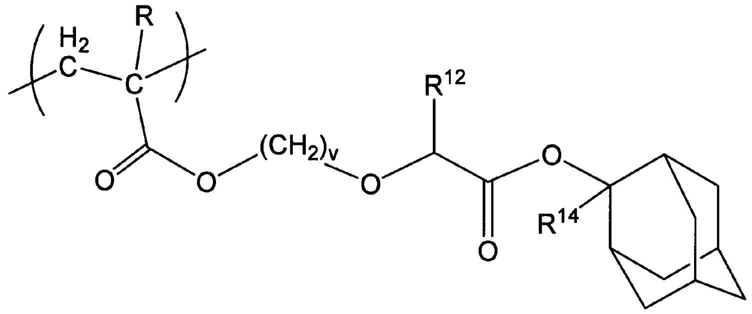
４）で表される構成単位が挙げられ、前記式（ａ１－３）で表される構成単位が特に好ましい。

式（ａ１－０－２）で表される構成単位としては、特に、式中のＹ ^{2} が前記－Ａ－Ｏ－Ｂ－または－Ａ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｂ－で表される基であるものが好ましい。

かかる構成単位として、好ましいものとしては、下記一般式（ａ１－３－０１）で表される構成単位；下記一般式（ａ１－３－０２）で表される構成単位；下記一般式（ａ１－３－０３）で表される構成単位などが挙げられる。

【００８３】

【化２７】

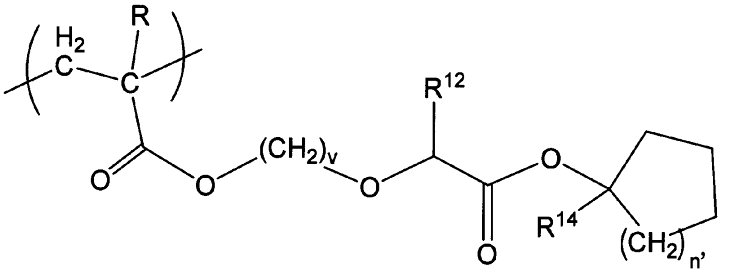


（ａ１－３－０１）

（式中、Ｒ、Ｒ ^{14} は前記と同じであり、Ｒ ^{12} は水素原子またはメチル基であり、ｖは１～１０の整数である。）

【００８４】

【化２８】

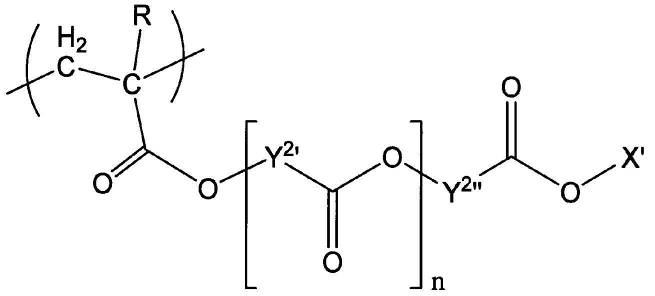


（ａ１－３－０２）

（式中、Ｒ、Ｒ ^{14} は前記と同じであり、Ｒ ^{12} は水素原子またはメチル基であり、ｖは１～１０の整数であり、ｎ’は０～３の整数である。）

【００８５】

【化２９】

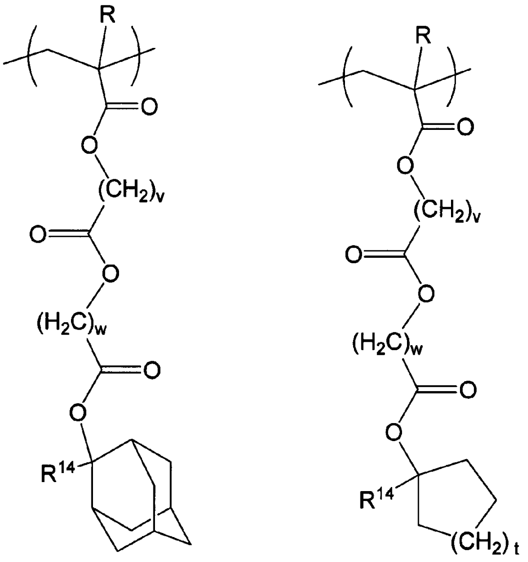


（ａ１－３－０３）

［式中、Ｒは前記と同じであり、Ｙ ^{2} ’およびＹ ^{2} ”はそれぞれ独立して２価の連結基であり、Ｘ’は酸解離性溶解抑制基であり、ｎは０～３の整数である。］

【００８６】

式（ａ１－３－０１）～（ａ１－３－０２）中、Ｒ^{12}は、水素原子が好ましい。
ｖは、１～８の整数が好ましく、１～５の整数がより好ましく、１または２が最も好ましい。
ｎ’は、１または２が好ましく、２が最も好ましい。
式（ａ１－３－０１）で表される構成単位の具体例としては、前記式（ａ１－３－２５）～（ａ１－３－２６）で表される構成単位等が挙げられる。
式（ａ１－３－０２）で表される構成単位の具体例としては、前記式（ａ１－３－２７）～（ａ１－３－２８）で表される構成単位等が挙げられる。
【００８７】
式（ａ１－３－０３）中、Ｙ^{2}’、Ｙ^{2}”における２価の連結基としては、前記一般式（ａ１－３）におけるＹ^{2}と同様のものが挙げられる。
Ｙ^{2}’としては、置換基を有していてもよい２価の炭化水素基が好ましく、直鎖状の脂肪族炭化水素基がより好ましく、直鎖状のアルキレン基がさらに好ましい。中でも、炭素数１～５の直鎖状のアルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基が最も好ましい。
Ｙ^{2}”としては、置換基を有していてもよい２価の炭化水素基が好ましく、直鎖状の脂肪族炭化水素基がより好ましく、直鎖状のアルキレン基がさらに好ましい。中でも、炭素数１～５の直鎖状のアルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基が最も好ましい。
Ｘ’における酸解離性溶解抑制基は、前記と同様のものが挙げられ、第３級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基であることが好ましく、上述した（ｉ）１価の脂肪族環式基の環骨格上に第３級炭素原子を有する基がより好ましく、中でも、前記一般式（１－１）で表される基が好ましい。
ｎは０～３の整数であり、ｎは、０～２の整数であることが好ましく、０または１がより好ましく、１が最も好ましい。
式（ａ１－３－０３）で表される構成単位としては、下記一般式（ａ１－３－０３－１）または（ａ１－３－０３－２）で表される構成単位が好ましい。これらの中でも、式（ａ１－３－０３－１）で表される構成単位が好ましく、前記式（ａ１－３－２９）～（ａ１－３－３０）で表される構成単位が特に好ましい。
【００８８】
【化３０】



(a1−3−03−1)　(a1−3−03−2)

［式中、ＲおよびＲ^{14}はそれぞれ前記と同じであり、ｖは１～１０の整数であり、ｗは１～１０の整数であり、ｔは０～３の整数である。］
【００８９】

ｖは１～５の整数が好ましく、１または２が特に好ましい。
ｗは１～５の整数が好ましく、１または２が特に好ましい。
ｔは１～３の整数が好ましく、１または２が特に好ましい。

【００９０】

（Ａ１）成分中、構成単位（ａ１）の割合は、（Ａ１）成分を構成する全構成単位の合計に対し、１０～８０モル％が好ましく、２０～７０モル％がより好ましく、２５～６５モル％がさらに好ましい。下限値以上とすることによって、レジスト組成物とした際に容易にパターンを得ることができ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

【００９１】

（構成単位（ａ３））

構成単位（ａ３）は、極性基含有脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

（Ａ１）成分が構成単位（ａ３）を有することにより、（Ａ）成分の親水性が高まり、現像液との親和性が高まって、露光部でのアルカリ溶解性が向上し、解像性の向上に寄与する。

極性基としては、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、アルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基等が挙げられ、特に水酸基が好ましい。

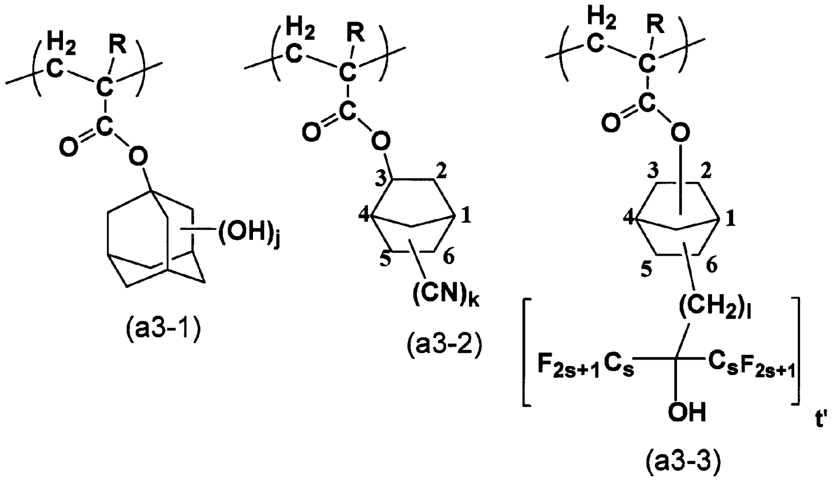
脂肪族炭化水素基としては、炭素数１～１０の直鎖状または分岐鎖状の炭化水素基（好ましくはアルキレン基）や、環状の脂肪族炭化水素基（環式基）が挙げられる。該環式基としては、単環式基でも多環式基でもよく、例えばＡｒＦエキシマレーザー用レジスト組成物用の樹脂において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。該環式基としては多環式基であることが好ましく、炭素数は７～３０であることがより好ましい。

その中でも、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、またはアルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基を含有する脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位がより好ましい。該多環式基としては、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから２個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから２個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。これらの多環式基の中でも、アダマンタンから２個以上の水素原子を除いた基、ノルボルナンから２個以上の水素原子を除いた基、テトラシクロドデカンから２個以上の水素原子を除いた基が工業上好ましい。

構成単位（ａ３）としては、極性基含有脂肪族炭化水素基における炭化水素基が炭素数１～１０の直鎖状または分岐鎖状の炭化水素基のときは、アクリル酸のヒドロキシエチルエステルから誘導される構成単位が好ましく、該炭化水素基が多環式基のときは、下記式（ａ３－１）で表される構成単位、下記式（ａ３－２）で表される構成単位、下記式（ａ３－３）で表される構成単位が好ましいものとして挙げられる。

【００９２】

【化３１】



（式中、Ｒは前記と同じであり、ｊは１～３の整数であり、ｋは１～３の整数であり、ｔ’は１～３の整数であり、ｌは１～５の整数であり、ｓは１～３の整数である。）

【００９３】

式（ａ３－１）中、ｊは１又は２であることが好ましく、１であることがさらに好ましい。ｊが２の場合は、水酸基がアダマンチル基の３位と５位に結合しているものが好ましい。ｊが１の場合は、水酸基がアダマンチル基の３位に結合しているものが好ましい。ｊは１であることが好ましく、特に水酸基がアダマンチル基の３位に結合しているものが好ましい。

式（ａ３－２）中、ｋは１であることが好ましい。シアノ基は、ノルボルニル基の５位または６位に結合していることが好ましい。

式（ａ３－３）中、ｔ’は１であることが好ましい。ｌは１であることが好ましい。ｓは１であることが好ましい。これらは、アクリル酸のカルボキシ基の末端に、２－ノルボルニル基または３－ノルボルニル基が結合していることが好ましい。フッ素化アルキルアルコールは、ノルボルニル基の５又は６位に結合していることが好ましい。

【００９４】

構成単位（ａ３）は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

（Ａ１）成分中の構成単位（ａ３）の割合は、当該（Ａ１）成分を構成する全構成単位の合計に対し、５～５０モル％であることが好ましく、５～４０モル％がより好ましく、５～２５モル％がさらに好ましい。下限値以上とすることにより、構成単位（ａ３）を含有させることによる効果が充分に得られ、上限値以下とすることにより、他の構成単位とのバランスをとることができる。

【００９５】

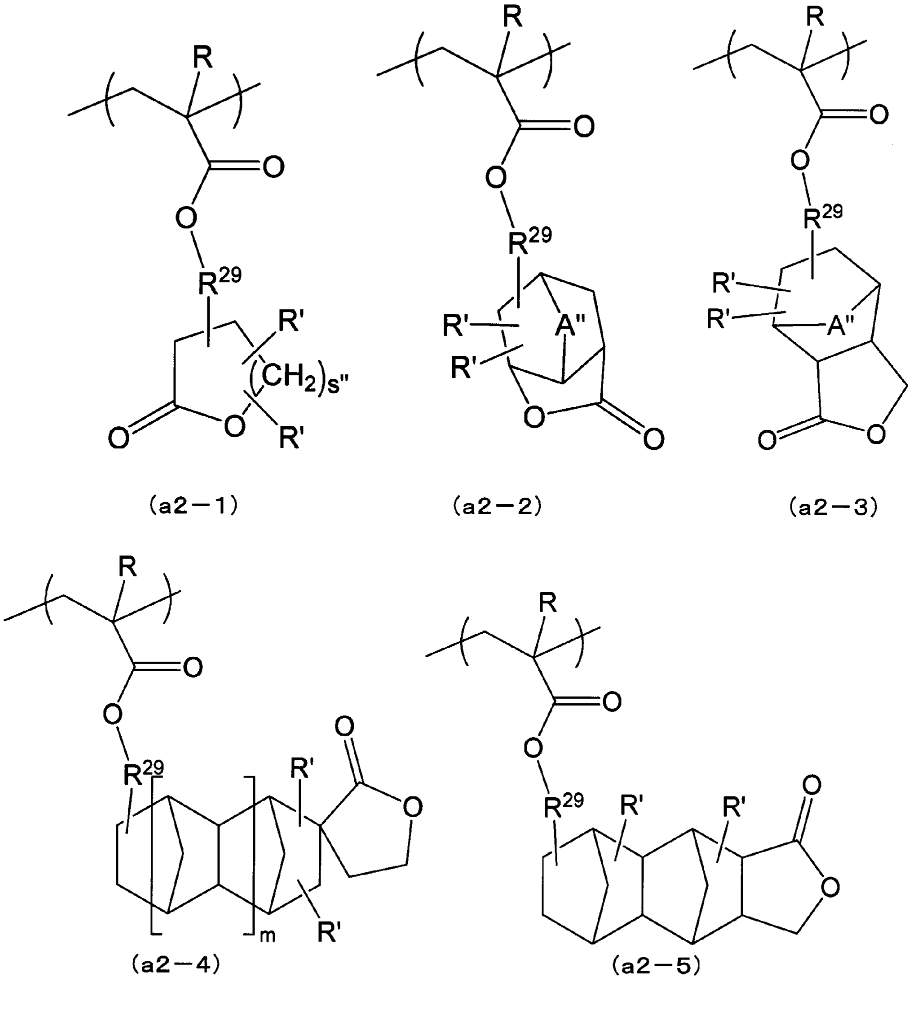
（その他の構成単位）

（Ａ１）成分は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記構成単位（ａ０）、（ａ１）及び（ａ３）以外の他の構成単位を含んでいてもよい。

かかる他の構成単位は、上述の構成単位（ａ０）、（ａ１）及び（ａ３）に分類されない他の構成単位であれば特に限定されるものではなく、ＡｒＦエキシマレーザー用、ＫｒＦエキシマレーザー用（好ましくはＡｒＦエキシマレーザー用）等のレジスト用樹脂に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

かかる他の構成単位としては、たとえば、ラクトン含有環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位（ａ２）、酸非解離性の脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位（ａ４）、後述の一般式（ａ５－１）で表される構成単位（ａ５）などが挙げられる。

【００９６】
・構成単位（ａ２）
構成単位（ａ２）は、ラクトン含有環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位である。
ここで、ラクトン含有環式基とは、－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－構造を含むひとつの環（ラクトン環）を含有する環式基を示す。ラクトン環をひとつの目の環として数え、ラクトン環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。
構成単位（ａ２）のラクトン環式基は、（Ａ１）成分をレジスト膜の形成に用いた場合に、レジスト膜の基板への密着性を高めたり、水を含有する現像液との親和性を高めたりするうえで有効なものである。
構成単位（ａ２）としては、特に限定されることなく任意のものが使用可能である。
具体的には、ラクトン含有単環式基としては、４～６員環ラクトンから水素原子を１つ除いた基、たとえばβ－プロピオラクトンから水素原子を１つ除いた基、γ－ブチロラクトンから水素原子１つを除いた基、δ－バレロラクトンから水素原子を１つ除いた基が挙げられる。また、ラクトン含有多環式基としては、ラクトン環を有するビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンから水素原子一つを除いた基が挙げられる。
構成単位（ａ２）の例として、より具体的には、下記一般式（ａ２－１）～（ａ２－５）で表される構成単位が挙げられる。
【００９７】
【化３２】



［式中、Ｒは水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基であり；Ｒ’はそれぞれ独立に水素原子、炭素数１～５のアルキル基、炭素数１～５のアルコキシ基またはーＣＯＯＲ”であり、Ｒ”は水素原子またはアルキル基であり；R^{29}は単結合または２価の連結基であり、ｓ”は０または１～２の整数であり；Ａ”は酸素原子もしくは硫黄原子を含んでいてもよい炭素数１～５のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子であり；ｍは０または１の整数である。］

【００９８】

一般式（ａ２－１）～（ａ２－５）におけるＲは、前記構成単位（ａ１）におけるＲと同様である。

Ｒ’としては、前記一般式（３－１）中のR^{8}と同様のものが挙げられる。Ｒ’は、工業上入手が容易であること等を考慮すると、水素原子が好ましい。

Ａ”としては、前記一般式（３－１）中のＡ’と同様のものが挙げられる。

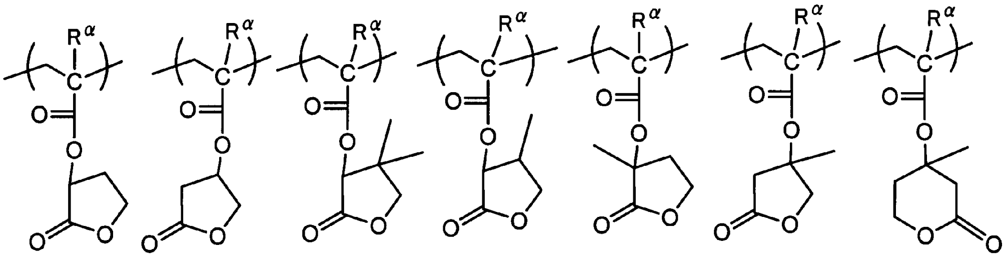
R^{29}は単結合または２価の連結基である。２価の連結基としては、前記一般式（ａ０－１）中のR^{2}で説明した２価の連結基と同様であり、それらの中でも、アルキレン基、エステル結合（－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－）、もしくはそれらの組み合わせであることが好ましい。R^{29}における２価の連結基としてのアルキレン基は、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基がより好ましい。具体的には、前記R^{2}で挙げた直鎖状のアルキレン基、分岐鎖状のアルキレン基と同様のものが挙げられる。

ｓ”は１～２の整数が好ましい。

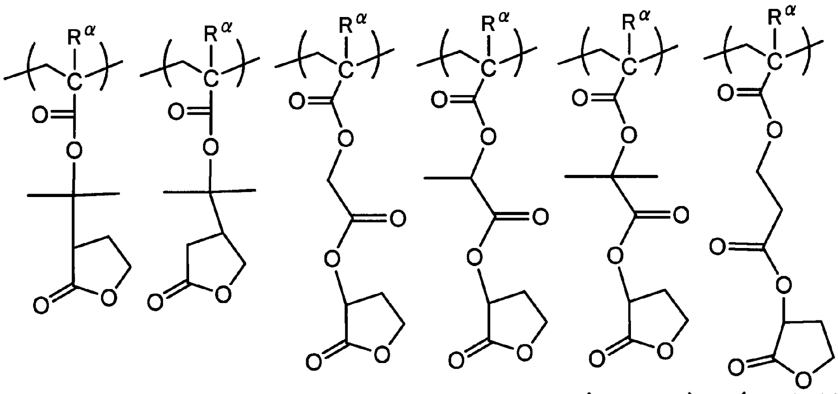
以下に、前記一般式（ａ２－１）～（ａ２－５）で表される構成単位の具体例を例示する。以下の各式中、R^{α}は、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。

【００９９】

【化３３】



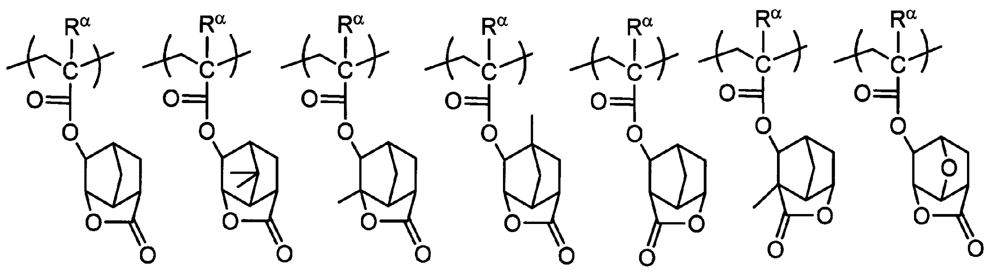
(a2-1-1) (a2-1-2) (a2-1-3) (a2-1-4) (a2-1-5) (a2-1-6) (a2-1-7)



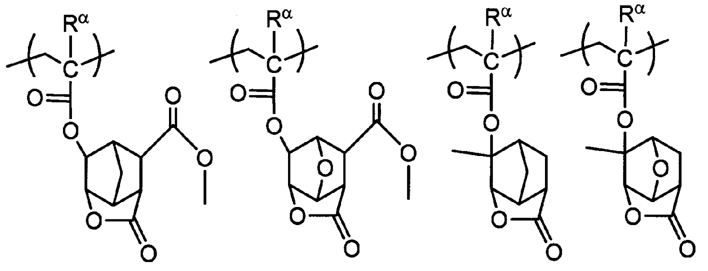
(a2-1-8) (a2-1-9) (a2-1-10) (a2-1-11) (a2-1-12) (a2-1-13)

【０１００】

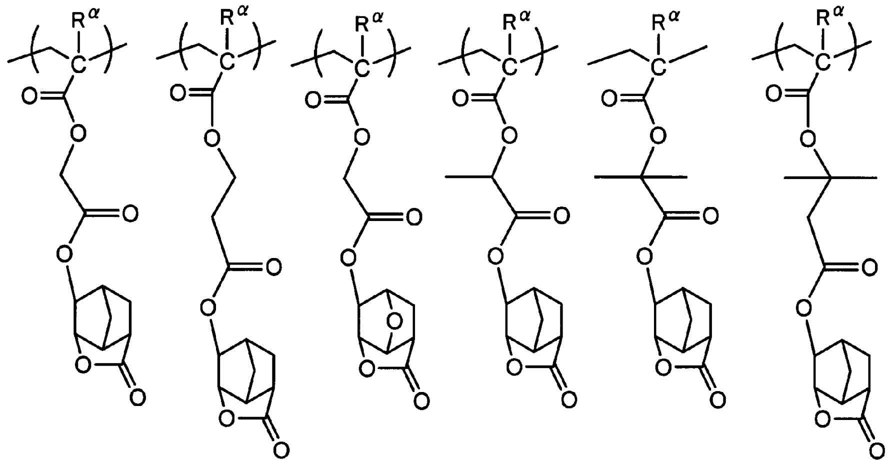
【化３４】



(a2-2-1) (a2-2-2) (a2-2-3) (a2-2-4) (a2-2-5) (a2-2-6) (a2-2-7)



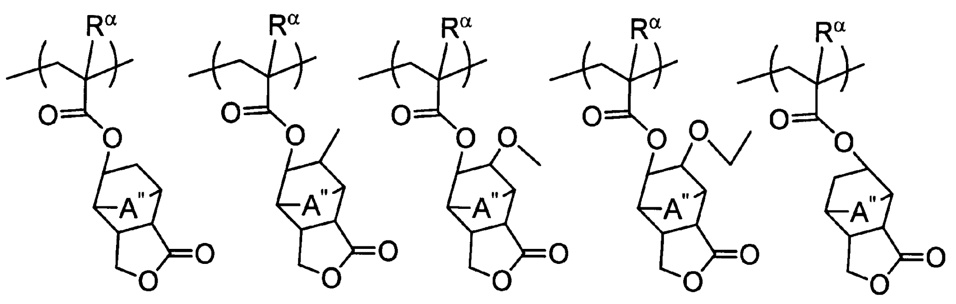
(a2-2-8) (a2-2-9) (a2-2-10) (a2-2-11)



(a2-2-12) (a2-2-13) (a2-2-14) (a2-2-15) (a2-2-16) (a2-2-17)

【０１０１】

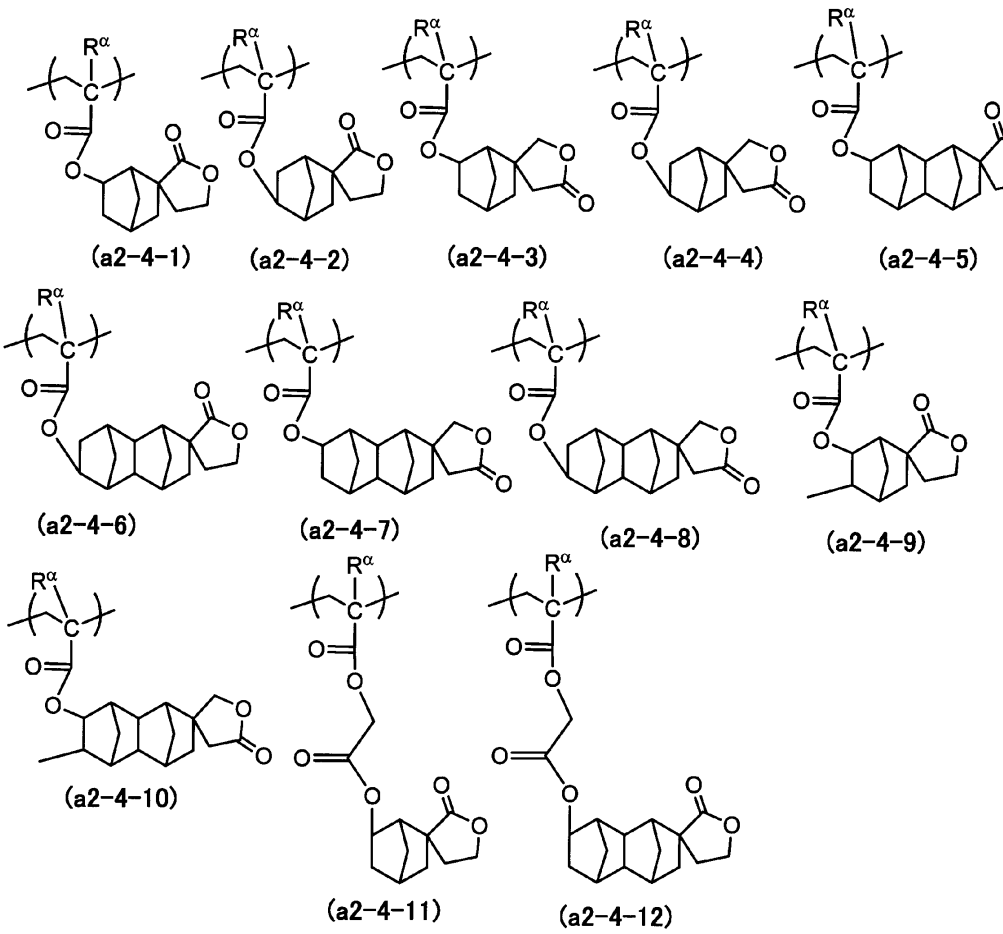
【化３５】



(a2-3-1) (a2-3-2) (a2-3-3) (a2-3-4) (a2-3-5)

【０１０２】

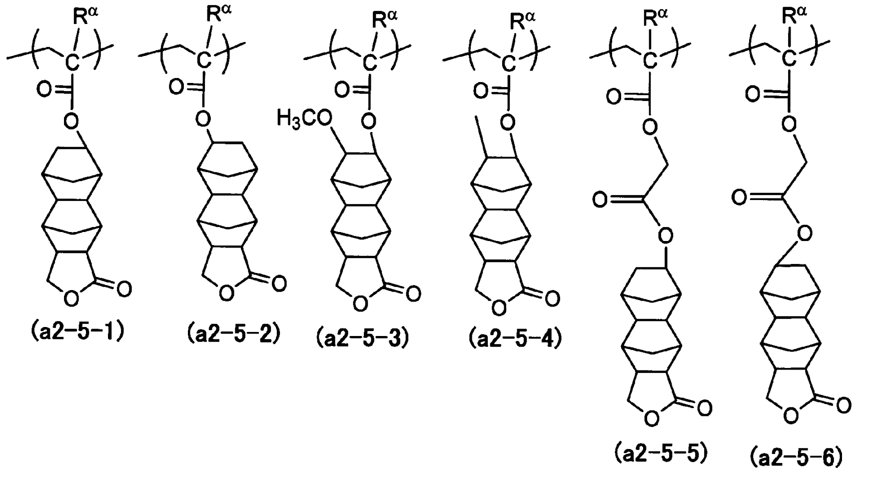
【化３６】



(a2-4-1) (a2-4-2) (a2-4-3) (a2-4-4) (a2-4-5) (a2-4-6) (a2-4-7) (a2-4-8) (a2-4-9) (a2-4-10) (a2-4-11) (a2-4-12)

【０１０３】

【化３７】



(a2-5-1) (a2-5-2) (a2-5-3) (a2-5-4) (a2-5-5) (a2-5-6)

【０１０４】

（Ａ１）成分において、構成単位（ａ２）は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明において、（Ａ１）成分は、特に、構成単位（ａ２）として、前記一般式（ａ２−１）で表される構成単位および前記一般式（ａ２−２）で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも１種を有することが好ましい。

【０１０５】

（Ａ１）成分中の構成単位（ａ２）の割合は、当該（Ａ１）成分を含有するポジ型レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜の基板等の支持体への密着性、現像液との親和性等に優れることから、（Ａ１）成分を構成する全構成単位の合計に対し、１～５０モル％以上であることが好ましく、５～５０モル％がより好ましく、１０～４５モル％がさらに好ましい。下限値以上とすることにより、構成単位（ａ２）を含有させることによる効果が充分に得られ、上限値以下とすることにより、他の構成単位とのバランスをとることができる。また、上記範囲とすることにより、リソグラフィー特性がさらに良好なものとなる。

【０１０６】

・構成単位（ａ４）

構成単位（ａ４）は、酸非解離性の脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

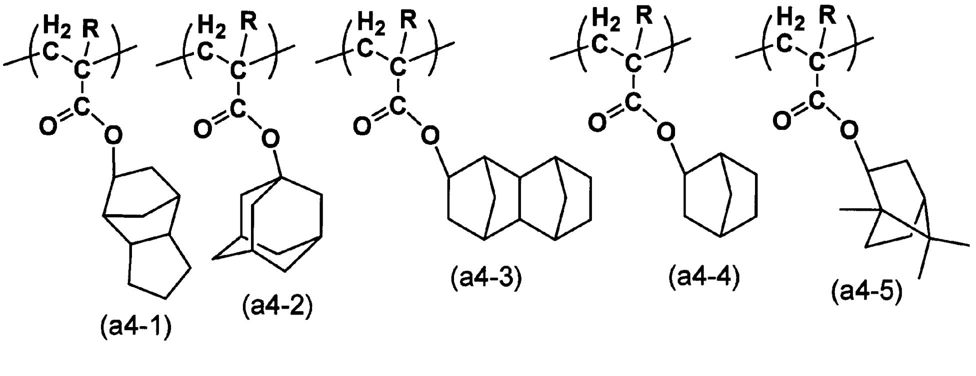
該多環式基は、例えば、前記の構成単位（ａ１）の場合に例示したものと同様のものを例示することができ、ＡｒＦエキシマレーザー用、ＫｒＦエキシマレーザー用（好ましくはＡｒＦエキシマレーザー用）等のレジスト組成物の樹脂成分に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

特にトリシクロデカニル基、アダマンチル基、テトラシクロドデカニル基、イソボルニル基、ノルボルニル基から選ばれる少なくとも１種であると、工業上入手し易いなどの点で好ましい。これらの多環式基は、炭素数１～５の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を置換基として有していてもよい。

構成単位（ａ４）として、具体的には、下記一般式（ａ４－１）～（ａ４－５）の構造のものを例示することができる。

【０１０７】

【化３８】



（式中、Ｒは前記と同じである。）

【０１０８】

かかる構成単位（ａ４）を（Ａ１）成分に含有させる場合、構成単位（ａ４）の割合は、（Ａ１）成分を構成する全構成単位の合計に対して、１～３０モル％が好ましく、１０～２０モル％がより好ましい。

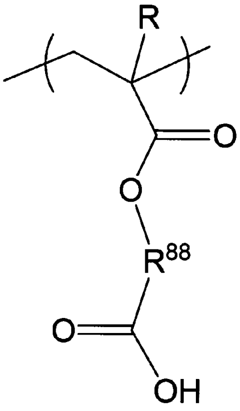
【０１０９】

・構成単位（ａ５）

構成単位（ａ５）は、下記一般式（ａ５－１）で表される構成単位である。

【０１１０】

【化３９】



…（ａ５－１）

［式中、Ｒは水素原子、炭素数１～５のアルキル基又は炭素数１～５のハロゲン化アルキル基であり、R^{88}は酸素原子を有していてもよい炭素数２～１２の２価の脂肪族炭化水素基である。］

【０１１１】

前記式（ａ５－１）中、Ｒは、前記構成単位（ａ１）におけるＲと同様である。

【０１１２】

前記式（ａ５－１）中、R^{88}は酸素原子を有していてもよい炭素数２～１２の２価の脂肪族炭化水素基である。

R^{88}の炭素数２～１２の２価の脂肪族炭化水素基は、酸素原子を含んでいてもよいし、含んでいなくてもよい。

前記２価の脂肪族炭化水素基が「酸素原子を含む」とは、前記２価の脂肪族炭化水素基における水素原子の一部もしくは全部、および／または前記２価の脂肪族炭化水素基における炭素原子の一部が、酸素原子で置換されていることを意味する。

ここで、２価の脂肪族炭化水素基とは、芳香族性を持たない２価の炭化水素基を意味する。

前記２価の脂肪族炭化水素基は、飽和であってもよく、不飽和であってもよく、通常は飽和であることが好ましい。

また、前記２価の脂肪族炭化水素基は、置換基を有する２価の脂肪族炭化水素基であってもよい。該「置換基を有する」とは、前記２価の脂肪族炭化水素基における水素原子の一部または全部が、水素原子以外の基または原子で置換されていることを意味する。

【０１１３】

前記２価の脂肪族炭化水素基として、より具体的には、直鎖状または分岐鎖状の２価の脂肪族炭化水素基、構造中に環を含む２価の脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

直鎖状または分岐鎖状の２価の脂肪族炭化水素基は、炭素数が２～１０であることが好ましく、２～８がより好ましく、３～６が最も好ましい。

【０１１４】

直鎖状の２価の脂肪族炭化水素基としては、直鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、エチレン基［$-(CH_2)_2-$］、トリメチレン基［$-(CH_2)_3-$］、テトラメチレン基［$-(CH_2)_4-$］、ペンタメチレン基［$-(CH_2)_5-$］、ヘキサメチレン基［$-(CH_2)_6-$］等が挙げられる。

【０１１５】

分岐鎖状の２価の脂肪族炭化水素基としては、分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、$-CH(CH_3)-$、$-CH(CH_2CH_3)-$、$-C(CH_3)_2-$、$-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$、$-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$、$-C(CH_2CH_3)_2-$等のアルキルメチレン基；$-CH(CH_3)CH_2-$、$-CH(CH_3)CH(CH_3)-$、$-C(CH_3)_2CH_2-$、$-CH(CH_2CH_3)CH_2-$、－Ｃ

（ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）$_2$－ＣＨ$_2$－等のアルキルエチレン基；－ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$－等のアルキルトリメチレン基；－ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－等のアルキルテトラメチレン基などのアルキルアルキレン基等が挙げられる。アルキルアルキレン基におけるアルキル基としては、炭素数１～５の直鎖状のアルキル基が好ましい。

【０１１６】

前記の直鎖状または分岐鎖状の２価の脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよく、有していなくてもよい。該置換基としては、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数１～５のフッ素化低級アルキル基、酸素原子（＝Ｏ）等が挙げられ、なかでも酸素原子（＝Ｏ）が好ましい。

【０１１７】

構造中に環を含む２価の脂肪族炭化水素基としては、環状の脂肪族炭化水素基（脂肪族炭化水素環から水素原子を２個除いた基）、該環状の脂肪族炭化水素基が前述した鎖状の２価の脂肪族炭化水素基の末端に結合するか又は鎖状の２価の脂肪族炭化水素基の途中に介在する基などが挙げられる。

前記環状の脂肪族炭化水素基は、炭素数が３～１２であることが好ましい。

前記環状の脂肪族炭化水素基は、多環式基であってもよく、単環式基であってもよい。単環式基としては、炭素数３～６のモノシクロアルカンから２個の水素原子を除いた基が好ましく、該モノシクロアルカンとしてはシクロペンタン、シクロヘキサン等が例示できる。多環式基としては、炭素数７～１２のポリシクロアルカンから２個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとして具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

前記環状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数１～５の低級アルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数１～５のフッ素化低級アルキル基、酸素原子（＝Ｏ）等が挙げられる。

【０１１８】

酸素原子を含む２価の脂肪族炭化水素基として、具体的には、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、カーボネート結合（－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－）、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－Ｏ－、－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－等を、前記鎖状の２価の脂肪族炭化水素基の末端に結合するか、前記鎖状の２価の脂肪族炭化水素基の途中に介在するか又は前記環状の脂肪族炭化水素基の環骨格を構成する炭素原子と置換する基などが挙げられる。

【０１１９】

本発明において、Ｒ^{88}の酸素原子を有していてもよい炭素数２～１２の２価の脂肪族炭化水素基としては、アルキレン基または酸素原子を含む２価の脂肪族炭化水素基が好ましい。これらの中でも、酸素原子を含む２価の脂肪族炭化水素基が特に好ましい。

Ｒ^{88}がアルキレン基である場合、該アルキレン基は、炭素数２～１０であることが好ましく、炭素数２～６であることが最も好ましい。具体的には、前記で挙げた直鎖状のアルキレン基、分岐鎖状のアルキレン基と同様のものが挙げられる。

【０１２０】

Ｒ^{88}が酸素原子を含む２価の脂肪族炭化水素基である場合、その好ましいものとして、式－Ａ－Ｏ－で表される基、式－Ａ－Ｏ－Ｂ－で表される基、式－［Ａ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ］$_m$－Ｂ－で表される基、式－［Ａ－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）］$_m$－Ｂ－で表される基等が挙げられる。これらの中でも、式－［Ａ－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）］$_m$－Ｂ－で表される基が最も好ましい。ここで、ＡおよびＢは、それぞれ独立に２価の脂肪族炭化水素基であり、ｍは１～３の整数である。

【０１２１】

前記ＡおよびＢにおける２価の脂肪族炭化水素基としては、前述のＲ^{88}における２価の脂肪族炭化水素基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

前記Ａとしては、直鎖状または分岐鎖状の２価の脂肪族炭化水素基が好ましく、直鎖状

または分岐鎖状のアルキレン基がより好ましく、炭素数２～６の直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基がさらに好ましく、エチレン基またはアルキルエチレン基が特に好ましく、エチレン基が最も好ましい。

該アルキルエチレン基におけるアルキル基は、炭素数１～５の直鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数１～３の直鎖状のアルキル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

【０１２２】

前記Ｂとしては、直鎖状または分岐鎖状の２価の脂肪族炭化水素基が好ましく、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基がより好ましく、炭素数２～６の直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基がさらに好ましく、エチレン基またはアルキルエチレン基が特に好ましく、エチレン基が最も好ましい。

該アルキルエチレン基におけるアルキル基は、炭素数１～５の直鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数１～３の直鎖状のアルキル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

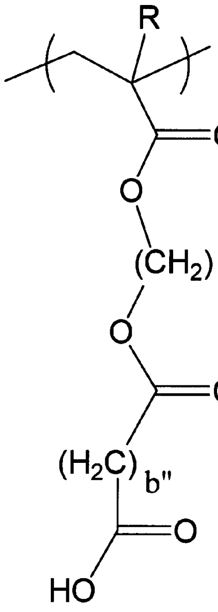
また、式－［Ａ－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）］$_{m}$－Ｂ－で表される基において、ｍは１～３の整数であり、１または2がより好ましく、１が最も好ましい。

【０１２３】

本発明において、構成単位（ａ５）としては、下記一般式（ａ５－１－１１）で表される構成単位が特に好ましい。

【０１２４】

【化４０】



･･･（ａ５－１－１１）

［式中、Ｒは前記と同じであり、ａ”およびｂ”はそれぞれ独立して１～３の整数である。］

【０１２５】

一般式（ａ５－１－１１）中、ａ”は１～３の整数であり、２であることが好ましい。

一般式（ａ５－１－１１）中、ｂ”は１～３の整数であり、２であることが好ましい。

【０１２６】

構成単位（ａ５）は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

（Ａ１）成分中の構成単位（ａ５）の割合は、当該（Ａ１）成分を含有するポジ型レジスト組成物を用いてレジストパターンを形成する際、形成されるレジストパターンの形状、ＬＷＲ（ラインワイズラフネス）、基板へのマッチングに優れることから、（Ａ１）成分を構成する全構成単位に対し、１モル％以上であることが好ましく、５～３５モル％がより好ましく、５～３０モル％がさらに好ましく、５～２５モル％が最も好ましい。

【０１２７】

（Ａ１）成分は、構成単位（ａ０）と構成単位（ａ１）とを有する高分子化合物である。かかる（Ａ１）成分としては、たとえば、構成単位（ａ０）および（ａ１）からなる共重合体；構成単位（ａ０）、（ａ１）および（ａ３）からなる共重合体；構成単位（ａ０）、（ａ１）および（ａ５）からなる共重合体；構成単位（ａ０）、（ａ１）および（ａ２）からなる共重合体；構成単位（ａ０）、（ａ１）、（ａ２）および（ａ３）からなる共重合体；構成単位（ａ０）、（ａ１）、（ａ２）および（ａ５）からなる共重合体；

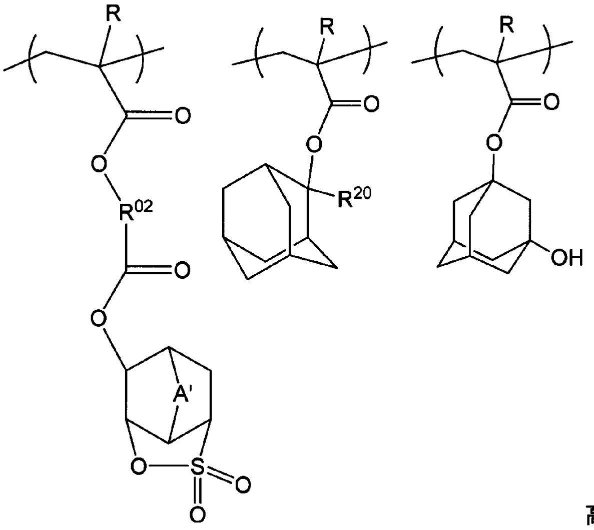
構成単位（ａ０）、（ａ１）、（ａ３）および（ａ５）からなる共重合体；構成単位（ａ０）、（ａ１）、（ａ２）、（ａ３）および（ａ５）からなる共重合体等が例示できる。

【０１２８】

本発明において、（Ａ１）成分としては、特に下記の様な構成単位の組み合わせを含む共重合体（高分子化合物（Ａ１－１）～（Ａ１－１１））が好ましい。

【０１２９】

【化４１】

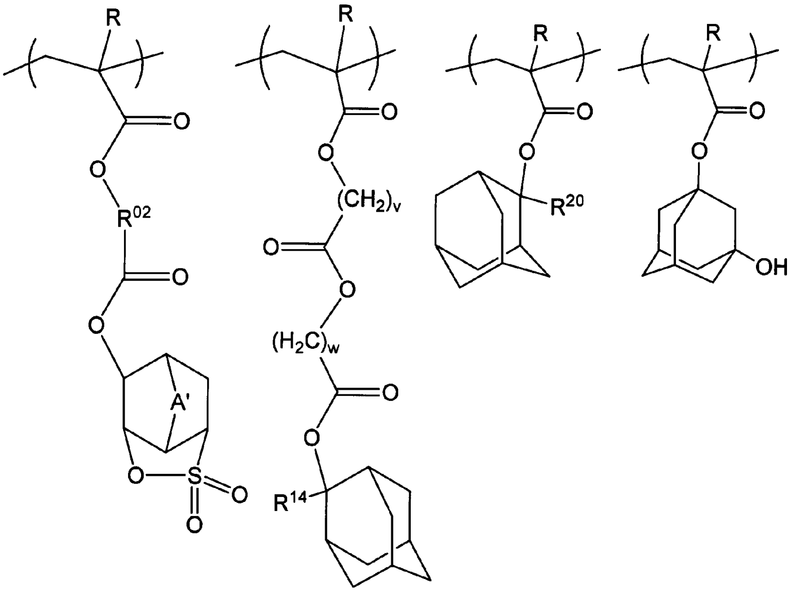


高分子化合物(A1－1)

［式中、Ｒ、Ｒ^{02}、Ａ’はそれぞれ前記と同じである。複数のＲはそれぞれ同じであっても異なっていてもよい。Ｒ^{20}はアルキル基であり、前記Ｒ^{14}のアルキル基と同様のものが挙げられる。］

【０１３０】

【化４２】

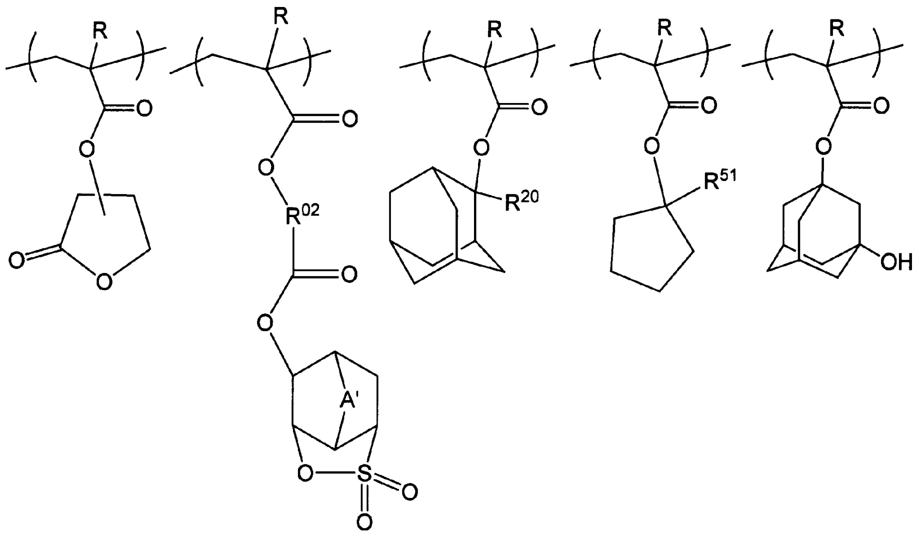


高分子化合物(A1－2)

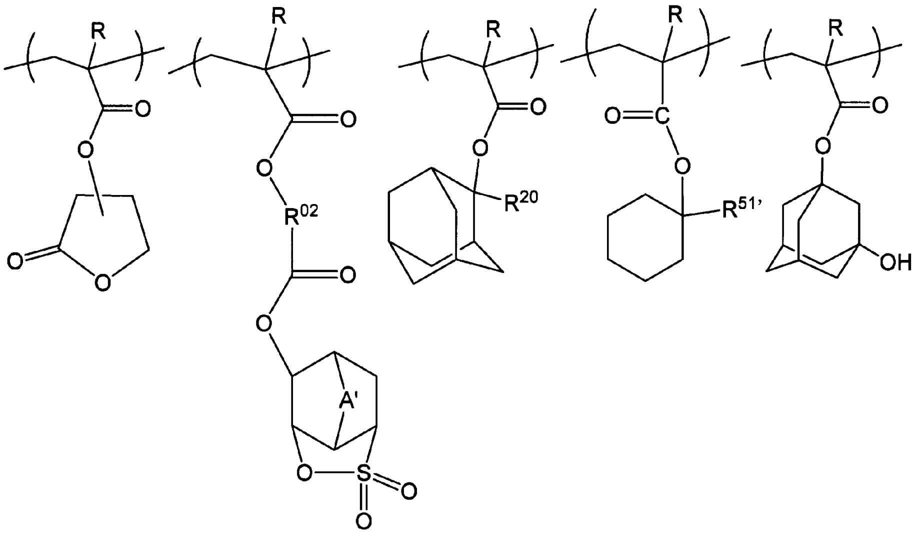
［式中、Ｒ、Ｒ０２、Ａ’、Ｒ１４、ｖ、ｗはそれぞれ前記と同じである。複数のＲはそれぞれ同じであっても異なっていてもよい。Ｒ２０はアルキル基であり、前記Ｒ１４のアルキル基と同様のものが挙げられる。］

【０１３１】

【化４３】



高分子化合物(A1−3)

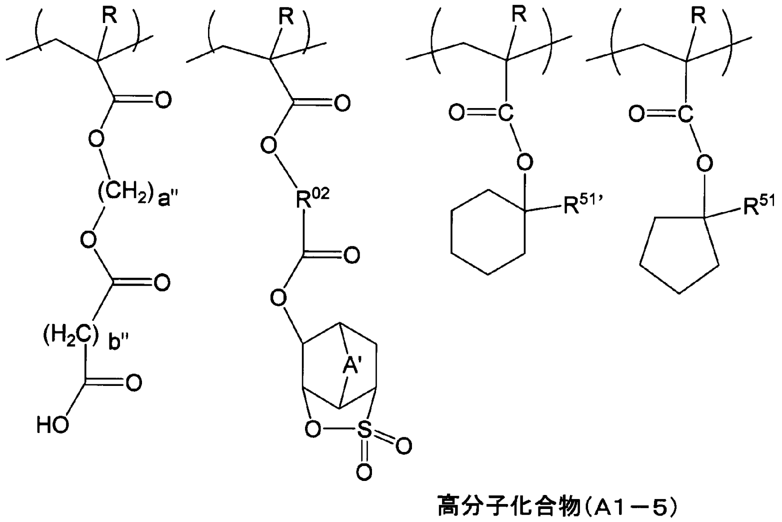


高分子化合物(A1−4)

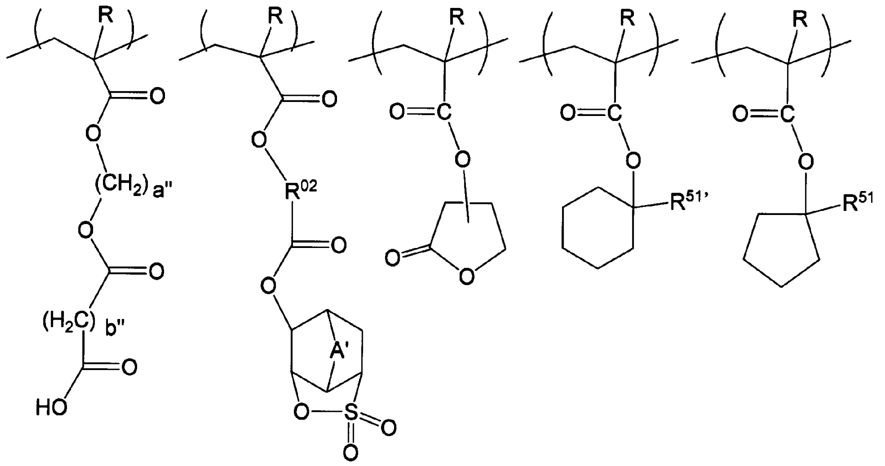
［式中、Ｒ、Ｒ^{02}、Ａ’、Ｒ^{51}はそれぞれ前記と同じである。Ｒ^{51}’はアルキル基である。複数のＲはそれぞれ同じであっても異なっていてもよい。Ｒ^{20}はアルキル基であり、前記Ｒ^{14}のアルキル基と同様のものが挙げられる。］

【０１３２】

【化４４】



高分子化合物(A1－5)

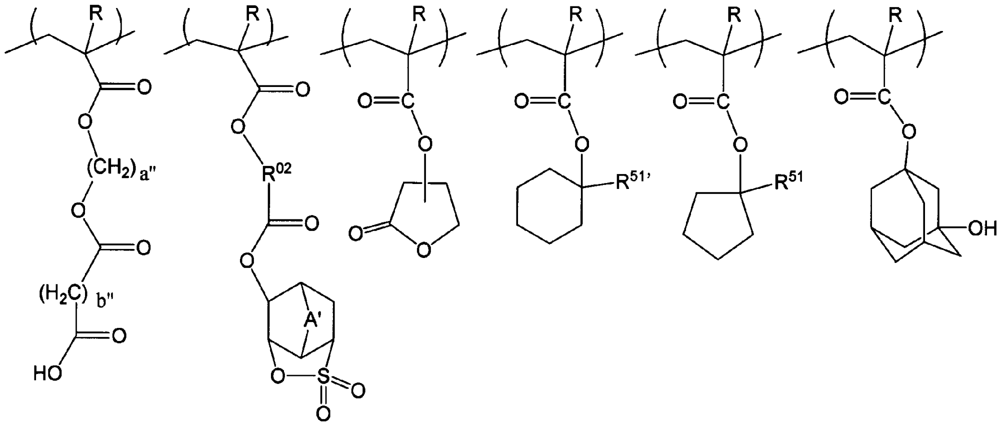


高分子化合物(A1－6)

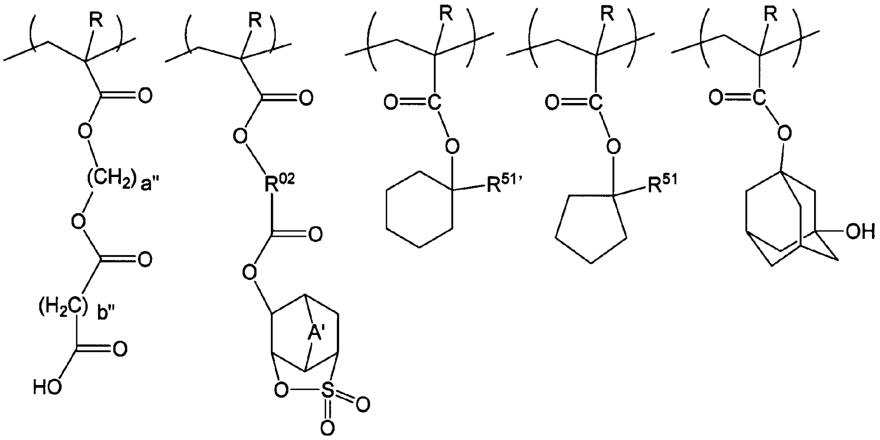
［式中、Ｒ、Ｒ^{０２}、Ａ’、Ｒ^{５１}、ａ”、ｂ”はそれぞれ前記と同じである。Ｒ^{５１}’はアルキル基である。複数のＲはそれぞれ同じであっても異なっていてもよい。

【０１３３】

【化４５】



高分子化合物(A1－7)

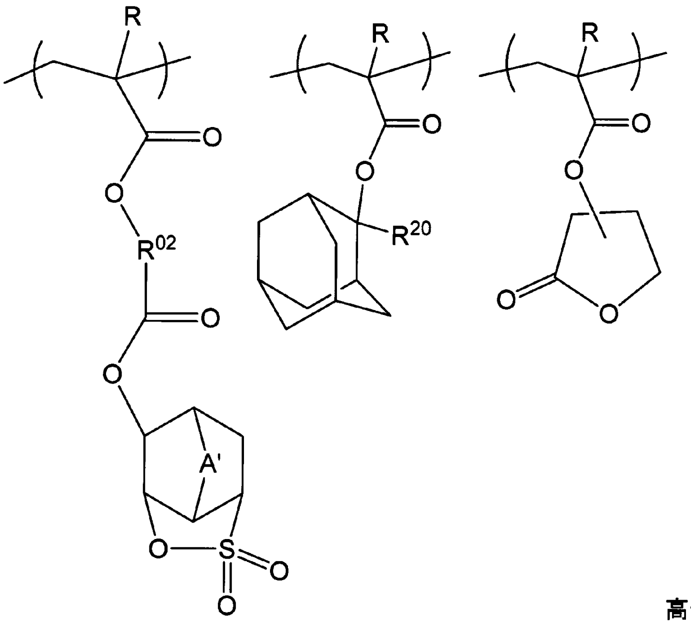


高分子化合物(A1－8)

［式中、Ｒ、Ｒ０２、Ａ’、Ｒ５１、ａ”、ｂ”はそれぞれ前記と同じである。Ｒ５１’はアルキル基である。複数のＲはそれぞれ同じであっても異なっていてもよい。］

【０１３４】

【化４６】

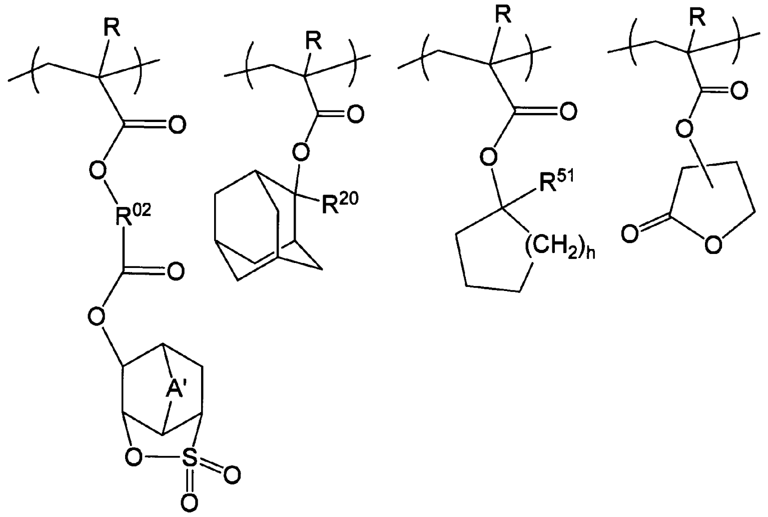


高分子化合物(A1－9)

［式中、Ｒ、R^{02}、Ａ’はそれぞれ前記と同じである。複数のＲはそれぞれ同じであっても異なっていてもよい。R^{20}はアルキル基であり、前記R^{14}のアルキル基と同様のものが挙げられる。］

【０１３５】

【化４７】

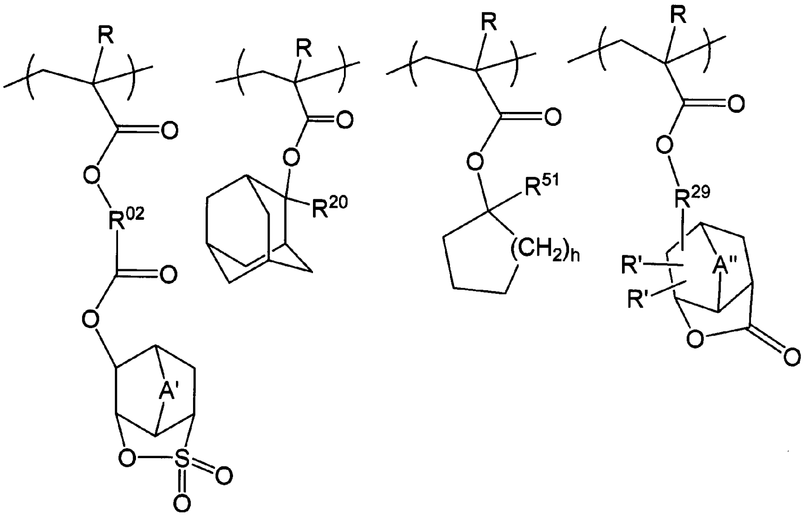


高分子化合物(A1－10)

［式中、Ｒ、R^{02}、Ａ’、R^{51}、ｈはそれぞれ前記と同じである。複数のＲはそれぞれ同じであっても異なっていてもよい。R^{20}はアルキル基であり、前記R^{14}のアルキル基と同様のものが挙げられる。］

【０１３６】

【化４８】



高分子化合物(A1－11)

［式中、Ｒ、Ｒ^{０２}、Ａ’、Ｒ^{５１}、ｈ、Ｒ^{２９}、Ａ”、Ｒ’はそれぞれ前記と同じである。複数のＲおよびＲ’はそれぞれ同じであっても異なっていてもよい。Ｒ^{２０}はアルキル基であり、前記Ｒ^{１４}のアルキル基と同様のものが挙げられる。］

【０１３７】

高分子化合物（Ａ１－１）～（Ａ１－１１）をそれぞれ示す上記化学式中、Ｒ^{２０}のアルキル基は、前記Ｒ^{１４}のアルキル基と同様のものが挙げられ、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であることが好ましい。直鎖状のアルキル基としては、メチル基又はエチル基が好ましい。分岐鎖状のアルキル基としては、イソプロピル基が最も好ましい。

上記化学式中、Ｒ^{５１}のアルキル基は、Ｒの低級アルキル基と同様であり、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

上記化学式中、Ｒ^{５１}’のアルキル基は、Ｒの低級アルキル基と同様であり、メチル基またはエチル基が好ましく、エチル基が最も好ましい。

上記化学式中、Ａ’は、前記一般式（ａ０－１－１１）におけるＡ’と同じであり、酸素原子、メチレン基又はエチレン基であることが好ましい。

【０１３８】

（Ａ１）成分の質量平均分子量（Ｍｗ）（ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算基準）は、特に限定されるものではなく、２０００～５００００が好ましく、３０００～３００００がより好ましく、５０００～２００００が最も好ましい。この範囲の上限値以下であると、レジストとして用いるのに充分なレジスト溶剤への溶解性があり、この範囲の下限値以上であると、耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が良好である。

また、分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．０～５．０が好ましく、１．０～３．０がより好ましく、１．２～２．５が最も好ましい。なお、Ｍｎは数平均分子量を示す。

【０１３９】

（Ａ）成分中、（Ａ１）成分は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

（Ａ）成分中の（Ａ１）成分の割合は、（Ａ）成分の総質量に対し、２５質量％以上が好ましく、５０質量％がより好ましく、７５質量％がさらに好ましく、１００質量％であってもよい。該割合が２５質量％以上であると、リソグラフィー特性等の効果が向上する。また、基材成分（Ａ）の有機溶剤への溶解性がより向上する。

【０１４０】

（Ａ１）成分は、各構成単位を誘導するモノマーを、例えばアゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）のようなラジカル重合開始剤を用いた公知のラジカル重合等によって重合

させることによって得ることができる。

また、（Ａ１）成分には、上記重合の際に、たとえばＨＳ－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$－ＯＨのような連鎖移動剤を併用して用いることにより、末端に－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$－ＯＨ基を導入してもよい。このように、アルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基が導入された共重合体は、現像欠陥の低減やＬＥＲ（ラインエッジラフネス：ライン側壁の不均一な凹凸）の低減に有効である。

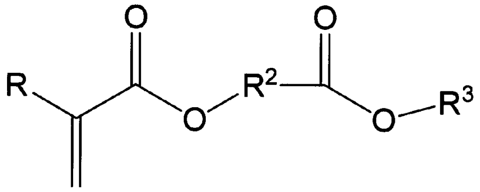
【０１４１】

各構成単位を誘導するモノマーは、市販のものを用いてもよく、公知の方法を利用して合成してもよい。

たとえば、構成単位（ａ０）を誘導するモノマーとしては、下記一般式（ａ０－１－０）で表される化合物（以下「化合物（ａ０－１－０）」という。）が挙げられる。

【０１４２】

【化４９】



（ａ０－１－０）

［式（ａ０－１－０）中、Ｒ、Ｒ^{2}およびＲ^{3}はそれぞれ前記と同じである。］

【０１４３】

かかる化合物（ａ０－１－０）の製造方法は特に限定されず、公知の方法を利用して製造できる。

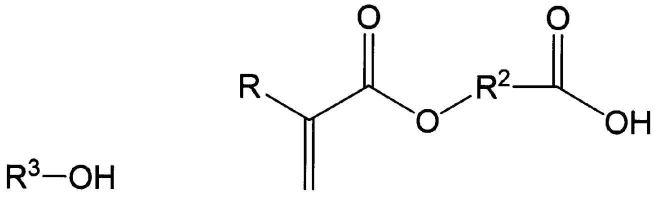
たとえば、塩基の存在下、下記一般式（Ｘ－１）で表される化合物（Ｘ－１）が反応溶媒に溶解した溶液に、下記一般式（Ｘ－２）で表される化合物（Ｘ－２）を添加し、反応させることにより、上記化合物（ａ０－１－０）が得られる。

塩基としては、たとえば水素化ナトリウム、Ｋ$_2$ＣＯ$_3$、Ｃｓ$_2$ＣＯ$_3$等の無機塩基；トリエチルアミン、４－ジメチルアミノピリジン（ＤＭＡＰ）、ピリジン等の有機塩基等が挙げられる。縮合剤としては、例えばエチルジイソプロピルアミノカルボジイミド（ＥＤＣＩ）塩酸塩、ジシクロヘキシルカルボキシイミド（ＤＣＣ）、ジイソプロピルカルボジイミド、カルボジイミダゾール等のカルボジイミド試薬やテトラエチルピロホスフェイト、ベンゾトリアゾール－Ｎ－ヒドロキシトリスジメチルアミノホスホニウムヘキサフルオロリン化物塩（Ｂｏｐ試薬）等が挙げられる。

また、必要に応じて酸を用いてもよい。酸としては、脱水縮合等で通常用いられるものを使用することができ、具体的には塩酸、硫酸、リン酸等の無機酸類や、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸等の有機酸類が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。

【０１４４】

【化５０】



（Ｘ－１）　　　　（Ｘ－２）

【０１４５】

また、構成単位（ａ１）として前記一般式（ａ１－３－０１）で表される構成単位および前記一般式（ａ１－３－０２）で表される構成単位を誘導するモノマー（以下、まとめて「モノマーW」という。）は、たとえば以下に示す製造方法により製造することができる。

【０１４６】

モノマーWの製造方法：

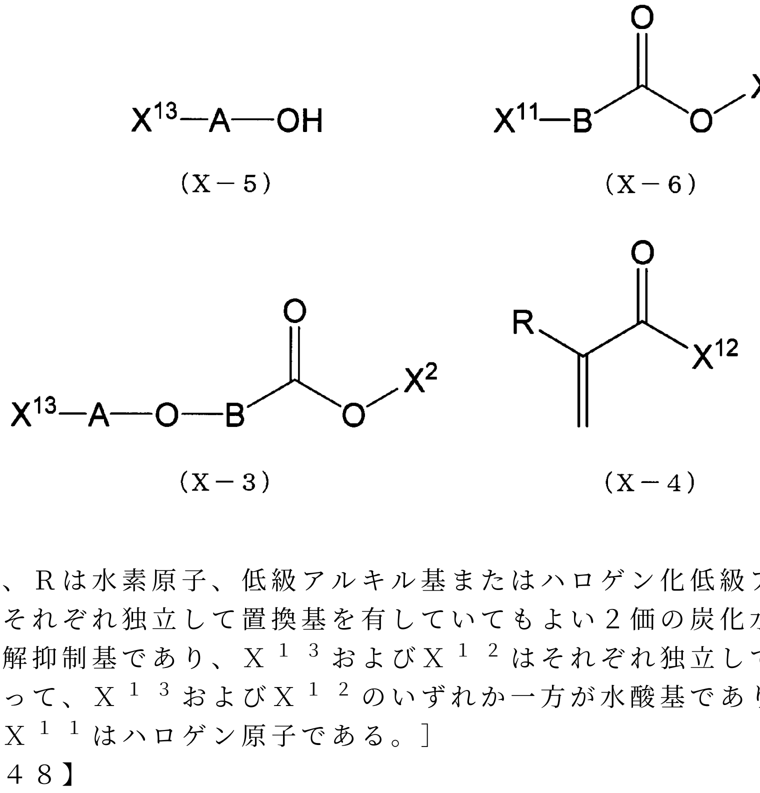
塩基の存在下、下記一般式（Ｘ－５）で表される化合物が反応溶媒に溶解した溶液に、下記一般式（Ｘ－６）で表される化合物を添加し、反応させることにより、下記一般式（Ｘ－３）で表される化合物（以下、化合物（Ｘ－３）という。）を得た後、化合物（Ｘ－３）が溶解した溶液に、下記一般式（Ｘ－４）で表される化合物を塩基の存在下で添加し、反応させることにより、モノマーWが得られる。

塩基としては、たとえば水素化ナトリウム、K_2CO_3、Cs_2CO_3等の無機塩基；トリエチルアミン、４－ジメチルアミノピリジン（ＤＭＡＰ）、ピリジン等の有機塩基等が挙げられる。

反応溶媒としては、原料である化合物（Ｘ－５）および化合物（Ｘ－６）を溶解できるものであればよく、具体的には、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、アセトン、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）、アセトニトリル等が挙げられる。

【０１４７】

【化５１】



［式中、Ｒは水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基であり；ＡおよびＢはそれぞれ独立して置換基を有していてもよい２価の炭化水素基であり、X^2は酸解離性溶解抑制基であり、X^{13}およびX^{12}はそれぞれ独立して水酸基またはハロゲン原子であって、X^{13}およびX^{12}のいずれか一方が水酸基であり、他方がハロゲン原子であり、X^{11}はハロゲン原子である。］

【０１４８】

前記式中、Ｒ、X^2、Ａ、Ｂは、いずれも上記と同じである。

X^{13}、X^{11}およびX^{12}におけるハロゲン原子としては、臭素原子、塩素原子、ヨウ素原子、フッ素原子等が挙げられる。

X^{13}またはX^{12}のハロゲン原子としては、反応性に優れることから、塩素原子、臭素原子が好ましい。

X^{11}としては、反応性に優れることから、臭素原子または塩素原子が好ましく、臭素原子が特に好ましい。

【０１４９】

［（Ａ２）成分］

本発明のポジ型レジスト組成物は、（Ａ）成分として、前記（Ａ１）成分に該当しない、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する基材成分（以下「（Ａ２）成分」という。）を含有してもよい。

（Ａ２）成分としては、特に限定されず、化学増幅型ポジ型レジスト組成物用の基材成分として従来から知られている多数のもの（たとえばＡｒＦエキシマレーザー用、ＫｒＦエキシマレーザー用（好ましくはＡｒＦエキシマレーザー用）等のベース樹脂）から任意に選択して用いればよい。たとえばＡｒＦエキシマレーザー用のベース樹脂としては、前記構成単位（ａ１）を必須の構成単位として有し、任意に前記構成単位（ａ２）～（ａ４）をさらに有する樹脂が挙げられる。また、分子量が５００以上４０００未満の非重合体（低分子化合物）を含有してもよい。

【０１５０】

（低分子化合物）

本発明のポジ型レジスト組成物において、低分子化合物としては、分子量が５００以上２０００未満であって、上述の構成単位（ａ１）の説明で例示したような酸解離性溶解抑制基と、親水性基とを有する低分子化合物が好ましい。具体的には、複数のフェノール骨格を有する化合物の水酸基の水素原子の一部が上記酸解離性溶解抑制基で置換されたものが挙げられる。

低分子化合物は、たとえば、非化学増幅型のｇ線やｉ線レジストにおける増感剤や、耐熱性向上剤として知られている低分子量フェノール化合物の水酸基の水素原子の一部を上記酸解離性溶解抑制基で置換したものが好ましく、そのようなものから任意に用いることができる。

かかる低分子量フェノール化合物としては、たとえば、ビス（４－ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（２，３，４－トリヒドロキシフェニル）メタン、２－（４－ヒドロキシフェニル）－２－（４’－ヒドロキシフェニル）プロパン、２－（２，３，４－トリヒドロキシフェニル）－２－（２’，３’，４’－トリヒドロキシフェニル）プロパン、トリス（４－ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）－２－ヒドロキシフェニルメタン、ビス（４－ヒドロキシ－２，５－ジメチルフェニル）－２－ヒドロキシフェニルメタン、ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）－３，４－ジヒドロキシフェニルメタン、ビス（４－ヒドロキシ－２，５－ジメチルフェニル）－３，４－ジヒドロキシフェニルメタン、ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）－３，４－ジヒドロキシフェニルメタン、ビス（３－シクロヘキシル－４－ヒドロキシ－６－メチルフェニル）－４－ヒドロキシフェニルメタン、ビス（３－シクロヘキシル－４－ヒドロキシ－６－メチルフェニル）－３，４－ジヒドロキシフェニルメタン、１－［１－（４－ヒドロキシフェニル）イソプロピル］－４－［１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）エチル］ベンゼン、フェノール、ｍ－クレゾール、ｐ－クレゾールまたはキシレノールなどのフェノール類のホルマリン縮合物の２、３、４核体などが挙げられる。勿論これらに限定されるものではない。

酸解離性溶解抑制基も特に限定されず、上記したものが挙げられる。

【０１５１】

（Ａ２）成分は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

【０１５２】

本発明のポジ型レジスト組成物において、（Ａ）成分は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

本発明のポジ型レジスト組成物中、（Ａ）成分の含有量は、形成しようとするレジスト膜厚等に応じて調整すればよい。

【０１５３】

＜（Ｂ）成分＞

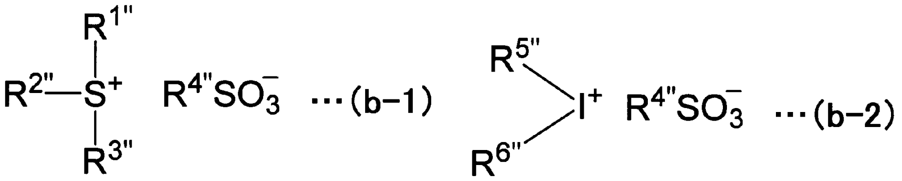
本発明において、（Ｂ）成分は、特に限定されず、これまで化学増幅型レジスト用の酸発生剤として提案されているものを使用することができる。

このような酸発生剤としては、これまで、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ（ビススルホニル）ジアゾメタン類などのジアゾメタン系酸発生剤、ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤など多種のものが知られている。

オニウム塩系酸発生剤としては、例えば下記一般式（ｂ－１）または（ｂ－２）で表される化合物を用いることができる。

【０１５４】

【化５２】



［式中、Ｒ^{1}”～Ｒ^{3}”，Ｒ^{5}”～Ｒ^{6}”は、それぞれ独立に、アリール基またはアルキル基を表し；式（ｂ－１）におけるＲ^{1}”～Ｒ^{3}”のうち、いずれか２つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよく；Ｒ^{4}”は、置換基を有していてもよいアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、またはアルケニル基を表し；Ｒ^{1}”～Ｒ^{3}”のうち少なくとも１つはアリール基を表し、Ｒ^{5}”～Ｒ^{6}”のうち少なくとも１つはアリール基を表す。］

【０１５５】

式（ｂ－１）中、Ｒ^{1}”～Ｒ^{3}”は、それぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。なお、式（ｂ－１）におけるＲ^{1}”～Ｒ^{3}”のうち、いずれか２つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよい。

また、Ｒ^{1}”～Ｒ^{3}”のうち、少なくとも１つはアリール基を表す。Ｒ^{1}”～Ｒ^{3}”のうち、２以上がアリール基であることが好ましく、Ｒ^{1}”～Ｒ^{3}”のすべてがアリール基であることが最も好ましい。

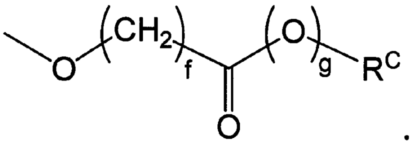
【０１５６】

Ｒ^{1}”～Ｒ^{3}”のアリール基としては、特に制限はなく、例えば、炭素数６～２０のアリール基であって、該アリール基は、その水素原子の一部または全部がアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基等で置換されていてもよく、置換されていなくてもよい。

また、Ｒ^{1}”～Ｒ^{3}”のうち少なくとも１つは、下記一般式（ｂ１－０）で表される置換基を有するアリール基であってもよい。

【０１５７】

【化５３】



・・・（ｂ１－０）

［式（ｂ１－０）中、Ｒ^{C}は鎖状又は環状の炭化水素基を表し、ｆは０又は１を表し、ｇは０又は１を表す。］

【０１５８】

アリール基としては、安価に合成可能なことから、炭素数６～１０のアリール基が好ましい。具体的には、たとえばフェニル基、ナフチル基が挙げられる。

前記アリール基の水素原子が置換されていてもよいアルキル基としては、炭素数１～５

のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ｎ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基であることが最も好ましい。

前記アリール基の水素原子が置換されていてもよいアルコキシ基としては、炭素数１～５のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、ｉｓｏ－プロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、ｔｅｒｔ－ブトキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

前記アリール基の水素原子が置換されていてもよいハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

【０１５９】

前記式（ｂ１－０）中、R^{C}は、鎖状又は環状の炭化水素基を表す。

R^{C}において、当該炭化水素基は、芳香族炭化水素基であってもよく、脂肪族炭化水素基であってもよい。

【０１６０】

R^{C}の脂肪族炭化水素基としては、例えば、炭素数１～１５の直鎖状、分岐鎖状若しくは環状の飽和炭化水素基、又は炭素数２～５の直鎖状若しくは分岐鎖状の不飽和炭化水素基が挙げられる。

直鎖状の飽和炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デカニル基等が挙げられる。

分岐鎖状の飽和炭化水素基としては、例えば、１－メチルエチル基、１－メチルプロピル基、２－メチルプロピル基、１－メチルブチル基、２－メチルブチル基、３－メチルブチル基、１－エチルブチル基、２－エチルブチル基、１－メチルペンチル基、２－メチルペンチル基、３－メチルペンチル基、４－メチルペンチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基等が挙げられる。

前記直鎖状または分岐鎖状の飽和炭化水素基は、置換基を有していてもよい。該置換基としては、たとえばアルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、酸素原子（＝Ｏ）、シアノ基、カルボキシ基等が挙げられる。

前記直鎖状または分岐鎖状の飽和炭化水素基の置換基において、アルコキシ基としては、炭素数１～５のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、ｉｓｏ－プロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、ｔｅｒｔ－ブトキシ基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基が特に好ましい。

前記直鎖状または分岐鎖状の飽和炭化水素基の置換基において、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

【０１６１】

環状の飽和炭化水素基としては、多環式基又は単環式基のいずれでもよく、炭素数３～２０の環状の飽和炭化水素基が挙げられ、例えば、モノシクロアルカン、ポリシクロアルカン（ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等）から１個の水素原子を除いた基などが挙げられる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のポリシクロアルカンから１個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

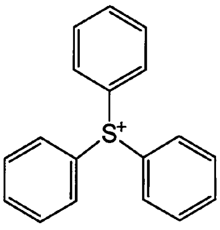
該環状の飽和炭化水素基は、置換基を有していてもよい。該置換基を有するものとしては、たとえば当該環状の飽和炭化水素基における環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換されたもの（前者）でもよく、当該環状の飽和炭化水素基における環に結合した水素原子が置換基で置換されたもの（後者）でもよい。

前者の例としては、前記モノシクロアルカンまたはポリシクロアルカンの環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換された複素シクロアルカンから１個以上の水素原子を除いた基が挙げられる。また、前記環の構造中にエステル結合（－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－）を有していてもよい。具体的には、γ－ブチロラクトン

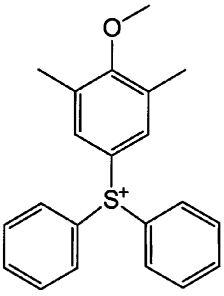
から水素原子１つを除いた基等のラクトン含有単環式基や、ラクトン環を有するビシクロアルカン、トリシクロアルカン若しくはテトラシクロアルカンから水素原子一つを除いた基等のラクトン含有多環式基等が挙げられる。
後者の例における置換基としては、前記直鎖状または分岐鎖状の飽和炭化水素基が有してもよい置換基として挙げたものと同様のもの、アルキル基が挙げられる。かかる置換基としてのアルキル基は、炭素数１～５の低級アルキル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましい。このアルキル基が結合する前記環を構成する炭素原子は、上記一般式（ｂ１－０）で表される置換基における－Ｃ（＝Ｏ）－（Ｏ）ｇ－の末端と結合していることが好ましい。
【０１６２】
R^{C}において、直鎖状の不飽和炭化水素基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基（アリル基）、ブチニル基などが挙げられる。
分岐鎖状の不飽和炭化水素基としては、例えば、１－メチルプロペニル基、２－メチルプロペニル基などが挙げられる。
該直鎖状若しくは分岐鎖状の不飽和炭化水素基は、置換基を有していてもよい。該置換基としては、前記直鎖状または分岐鎖状の飽和炭化水素基が有していてもよい置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。
【０１６３】
R^{C}の芳香族炭化水素基としては、芳香環の環骨格が炭素原子のみから構成される芳香族炭化水素環を有するものであってもよく、芳香環の環骨格に炭素原子以外のヘテロ原子を含む芳香族複素環を有するものであってもよい。
具体的には、フェニル基、ビフェニル（ｂｉｐｈｅｎｙｌ）基、フルオレニル（ｆｌｕｏｒｅｎｙｌ）基、ナフチル基、アントリル（ａｎｔｈｒｙｌ）基、フェナントリル基等の、芳香族炭化水素の環から水素原子を１つ除いたアリール基；
これらのアリール基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたヘテロアリール基；
ベンジル基、フェネチル基、１－ナフチルメチル基、２－ナフチルメチル基、１－ナフチルエチル基、２－ナフチルエチル基等のアリールアルキル基等が挙げられる。前記アリールアルキル基中のアルキル鎖の炭素数は１～４であることが好ましく、１～２であることがより好ましく、１であることが特に好ましい。
該芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよい。該置換基を有するものとしては、たとえば、当該芳香族炭化水素基が有する芳香環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換されたものでもよく、当該芳香族炭化水素基が有する芳香環に結合した水素原子が置換基で置換されたものでもよい。
前者の例としては、前記アリール基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたヘテロアリール基、前記アリールアルキル基の環を構成する炭素原子の一部が前記ヘテロ原子で置換されたヘテロアリールアルキル基等が挙げられる。
後者の例における置換基としては、たとえば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子（＝Ｏ）等が挙げられる。
該芳香族炭化水素基における置換基としてのアルキル基は、炭素数１～５の低級アルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ｎ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基であることがより好ましい。
該芳香族炭化水素基における置換基としてのアルコキシ基としては、炭素数１～５のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、ｉｓｏ－プロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、ｔｅｒｔ－ブトキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。
該芳香族炭化水素基における置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。
該芳香族炭化水素基における置換基としてのハロゲン化アルキル基としては、前記アル

キル基の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。
【０１６４】
上記のなかでも、R^Cは、環状の炭化水素基であることが好ましく、環状の脂肪族炭化水素基であることがより好ましく、環状の飽和炭化水素基であることがさらに好ましく、そのなかでも、アダマンタンから１個以上の水素原子を除いた基、シクロペンタンから１個以上の水素原子を除いた基、シクロヘキサンから１個以上の水素原子を除いた基が特に好ましい。
また、R^Cは、置換基を有していてもよい、直鎖状または分岐鎖状の飽和炭化水素基であることも好ましく、そのなかでも、フッ素化アルキル基が特に好ましい。
【０１６５】
前記式（ｂ１－０）中、ｆは、０又は１を表す。
前記式（ｂ１－０）中、ｇは、０又は１を表す。
【０１６６】
R^{1}”～R^{3}”のアルキル基としては、特に制限はなく、例えば炭素数１～１０の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基等が挙げられる。解像性に優れる点から、炭素数１～５であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｎ－ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ノニル基、デカニル基等が挙げられ、解像性に優れ、また安価に合成可能なことから好ましいものとして、メチル基を挙げることができる。
【０１６７】
式（ｂ－１）におけるR^{1}”～R^{3}”のうち、いずれか２つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成する場合、イオウ原子を含めて３～１０員環を形成していることが好ましく、５～７員環を形成していることが特に好ましい。
式（ｂ－１）におけるR^{1}”～R^{3}”のうち、いずれか２つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成する場合、残りの１つは、アリール基であることが好ましい。前記アリール基は、前記R^{1}”～R^{3}”のアリール基と同様のものが挙げられる。
【０１６８】
式（ｂ－１）で表される化合物におけるカチオン部の好適な具体例を以下に示す。これらの中でも、トリフェニルメタン骨格を有するものが好ましい。
下記式（Ｉ－１－７）～（Ｉ－１－８）中、R^{9}、R^{10}は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基または炭素数１～５のアルキル基、アルコキシ基、水酸基である。
ｕは１～３の整数であり、１または２が最も好ましい。
【０１６９】

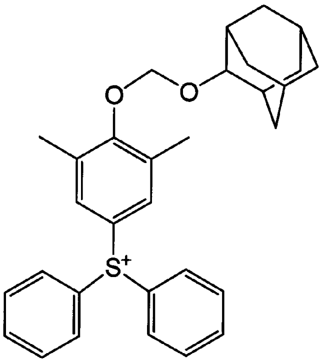
【化５４】



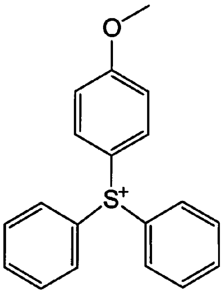
(I−1−1)



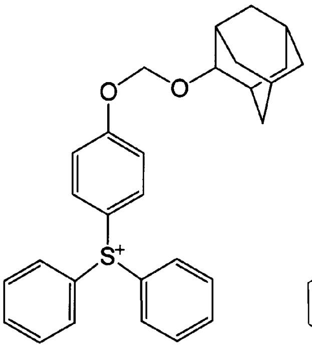
(I−1−2)



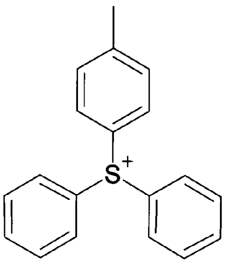
(I−1−3)



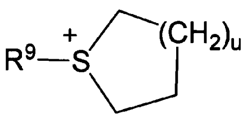
(I−1−4)



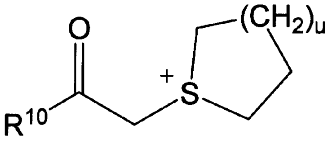
(I−1−5)



(I−1−6)



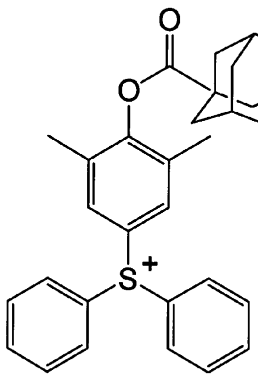
(I−1−7)



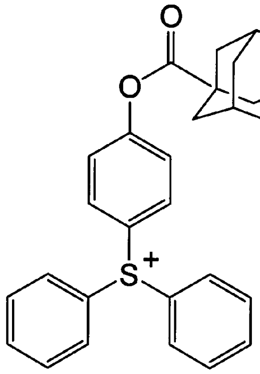
(I−1−8)

【０１７０】

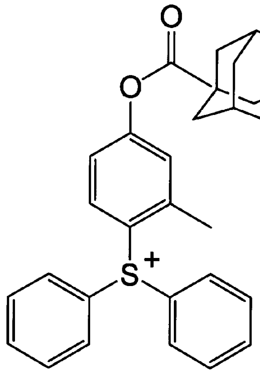
【化５５】



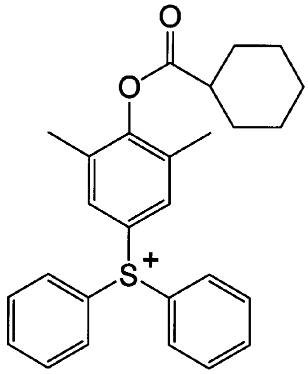
(I−1−11)



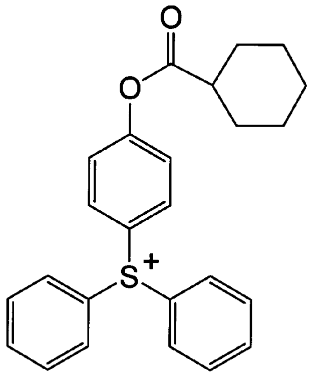
(I−1−12)



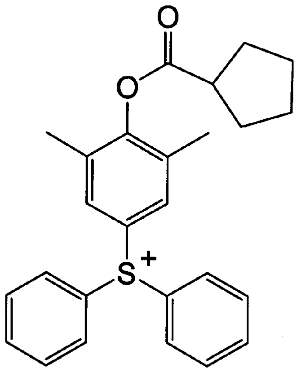
(I−1−13)



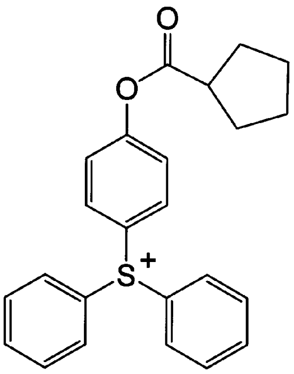
(I−1−14)



(I−1−15)



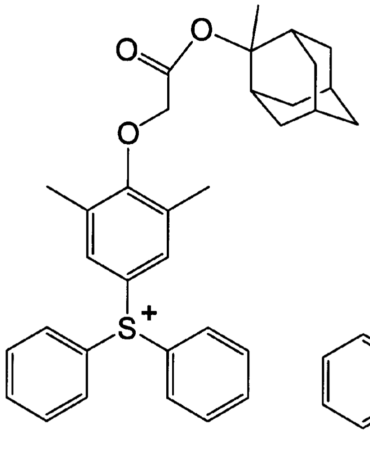
(I−1−16)



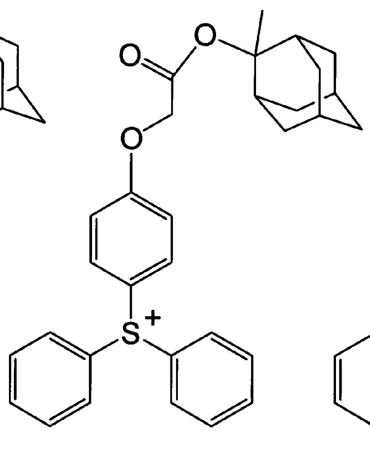
(I−1−17)

【０１７１】

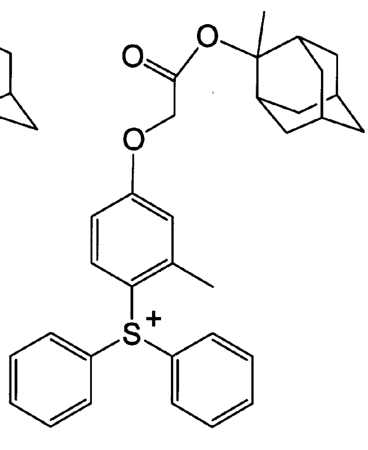
【化５６】



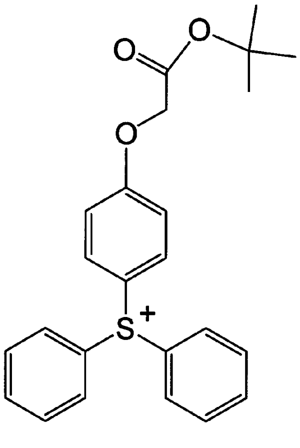
(I－1－21)



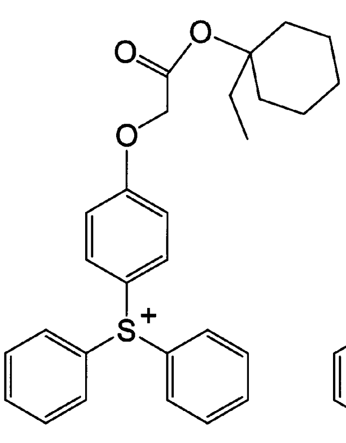
(I－1－22)



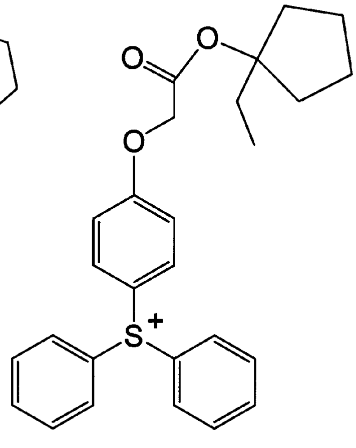
(I－1－23)



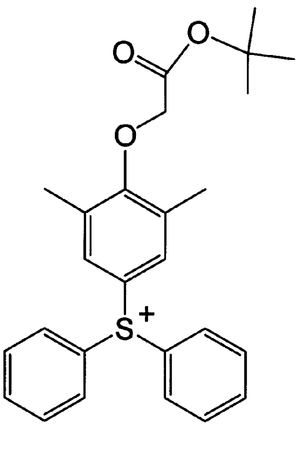
(I－1－24)



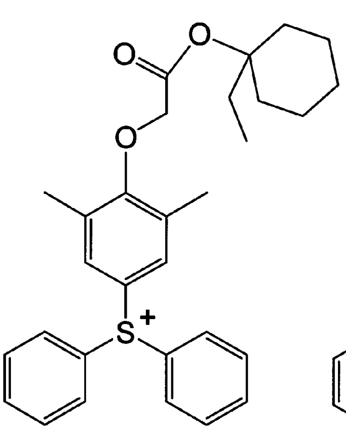
(I－1－25)



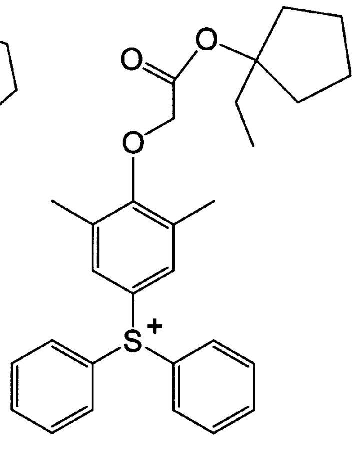
(I－1－26)



(I－1－27)



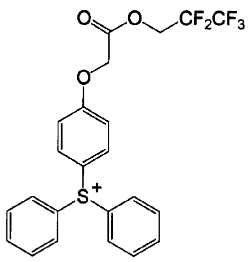
(I－1－28)



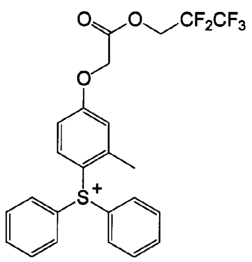
(I－1－29)

【０１７２】

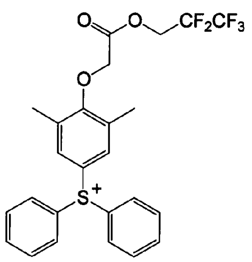
【化５７】



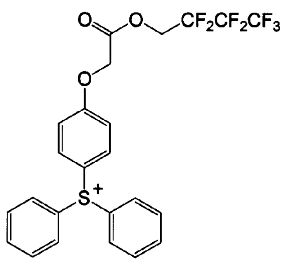
(I−1−31)



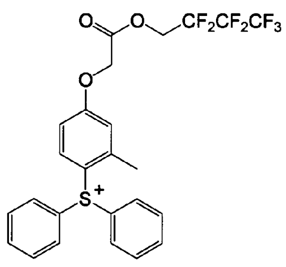
(I−1−32)



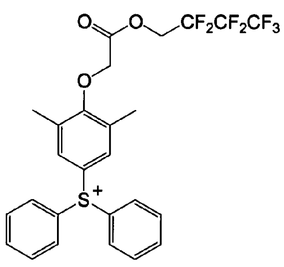
(I−1−33)



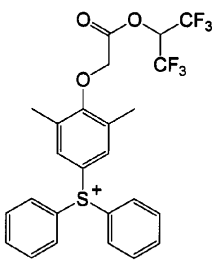
(I−1−34)



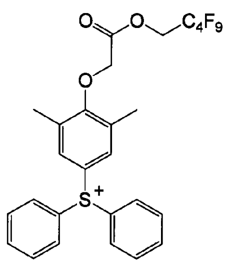
(I−1−35)



(I−1−36)



(I−1−37)



(I−1−38)

【０１７３】

Ｒ^{4}”は、置換基を有していてもよいアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、またはアルケニル基を表す。

Ｒ^{4}”におけるアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。

前記直鎖状または分岐鎖状のアルキル基は、炭素数１～１０であることが好ましく、炭素数１～８であることがさらに好ましく、炭素数１～４であることが最も好ましい。

前記環状のアルキル基としては、炭素数４～１５であることが好ましく、炭素数４～１０であることがさらに好ましく、炭素数６～１０であることが最も好ましい。

Ｒ^{4}”におけるハロゲン化アルキル基としては、前記直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換された基が挙げられる。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

ハロゲン化アルキル基においては、当該ハロゲン化アルキル基に含まれるハロゲン原子および水素原子の合計数に対するハロゲン原子の数の割合（ハロゲン化率（％））が、１０～１００％であることが好ましく、５０～１００％であることが好ましく、１００％が最も好ましい。該ハロゲン化率が高いほど、酸の強度が強くなるため好ましい。

前記Ｒ^{4}”におけるアリール基は、炭素数６～２０のアリール基であることが好ましい。

前記Ｒ^{4}”におけるアルケニル基は、炭素数２～１０のアルケニル基であることが好ましい。

前記Ｒ^{4}”において、「置換基を有していてもよい」とは、前記直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、またはアルケニル基におけ

る水素原子の一部または全部が置換基（水素原子以外の他の原子または基）で置換されていてもよいことを意味する。

R^{4}”における置換基の数は、１つであってもよく、２つ以上であってもよい。

【０１７４】

前記置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヘテロ原子、アルキル基、式：$X-Q^{2}-$［式中、Q^{2}は酸素原子を含む２価の連結基であり、Xは置換基を有していてもよい炭素数３～３０の炭化水素基である。］で表される基等が挙げられる。

前記ハロゲン原子、アルキル基としては、R^{4}”において、ハロゲン化アルキル基におけるハロゲン原子、アルキル基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

前記ヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等が挙げられる。

【０１７５】

$X-Q^{2}-$で表される基において、Q^{2}は、酸素原子を含む２価の連結基である。

Q^{2}は、酸素原子以外の原子を含有してもよい。酸素原子以外の原子としては、たとえば炭素原子、水素原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

酸素原子を含む２価の連結基としては、たとえば、酸素原子（エーテル結合；－Ｏ－）、エステル結合（－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－）、アミド結合（－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－）、カルボニル基（－Ｃ（＝Ｏ）－）、カーボネート結合（－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－）等の非炭化水素系の酸素原子含有連結基；該非炭化水素系の酸素原子含有連結基とアルキレン基との組み合わせ等が挙げられる。

該組み合わせとしては、たとえば、$-R^{91}-O-$、$-R^{92}-O-C(=O)-$、$-C(=O)-O-R^{93}-O-C(=O)-$（式中、R^{91}～R^{93}はそれぞれ独立にアルキレン基である。）等が挙げられる。

R^{91}～R^{93}におけるアルキレン基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、該アルキレン基の炭素数は、１～１２が好ましく、１～５がより好ましく、１～３が特に好ましい。

該アルキレン基として、具体的には、たとえばメチレン基［$-CH_2-$］；$-CH(CH_3)-$、$-CH(CH_2CH_3)-$、$-C(CH_3)_2-$、$-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$、$-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$、$-C(CH_2CH_3)_2-$等のアルキルメチレン基；エチレン基［$-CH_2CH_2-$］；$-CH(CH_3)CH_2-$、$-CH(CH_3)CH(CH_3)-$、$-C(CH_3)_2CH_2-$、$-CH(CH_2CH_3)CH_2-$等のアルキルエチレン基；トリメチレン基（ｎ－プロピレン基）［$-CH_2CH_2CH_2-$］；$-CH(CH_3)CH_2CH_2-$、$-CH_2CH(CH_3)CH_2-$等のアルキルトリメチレン基；テトラメチレン基［$-CH_2CH_2CH_2CH_2-$］；$-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$、$-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$等のアルキルテトラメチレン基；ペンタメチレン基［$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$］等が挙げられる。

Q^{2}としては、エステル結合またはエーテル結合を含む２価の連結基が好ましく、なかでも、$-R^{91}-O-$、$-R^{92}-O-C(=O)-$または$-C(=O)-O-R^{93}-O-C(=O)-$が好ましい。

【０１７６】

$X-Q^{2}-$で表される基において、Xの炭化水素基は、芳香族炭化水素基であってもよく、脂肪族炭化水素基であってもよい。

【０１７７】

芳香族炭化水素基は、芳香環を有する炭化水素基である。該芳香族炭化水素基の炭素数は３～３０であることが好ましく、５～３０であることがより好ましく、５～２０がさらに好ましく、６～１５が特に好ましく、６～１２が最も好ましい。ただし、該炭素数には、置換基における炭素数を含まないものとする。

芳香族炭化水素基として、具体的には、フェニル基、ビフェニル（ｂｉｐｈｅｎｙｌ）基、フルオレニル（ｆｌｕｏｒｅｎｙｌ）基、ナフチル基、アントリル（ａｎｔｈｒｙｌ）基、フェナントリル基等の、芳香族炭化水素環から水素原子を１つ除いたアリール基、

ベンジル基、フェネチル基、１－ナフチルメチル基、２－ナフチルメチル基、１－ナフチルエチル基、２－ナフチルエチル基等のアリールアルキル基等が挙げられる。前記アリールアルキル基中のアルキル鎖の炭素数は、１～４であることが好ましく、１～２であることがより好ましく、１であることが特に好ましい。

【０１７８】

該芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよい。たとえば当該芳香族炭化水素基が有する芳香環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換されていてもよく、当該芳香族炭化水素基が有する芳香環に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。

前者の例としては、前記アリール基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたヘテロアリール基、前記アリールアルキル基中の芳香族炭化水素環を構成する炭素原子の一部が前記ヘテロ原子で置換されたヘテロアリールアルキル基等が挙げられる。

後者の例における芳香族炭化水素基の置換基としては、たとえば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子（＝Ｏ）等が挙げられる。

前記芳香族炭化水素基の置換基としてのアルキル基としては、炭素数１～５のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ｎ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基であることが最も好ましい。

前記芳香族炭化水素基の置換基としてのアルコキシ基としては、炭素数１～５のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、ｉｓｏ－プロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、ｔｅｒｔ－ブトキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

前記芳香族炭化水素基の置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

前記芳香族炭化水素基の置換基としてのハロゲン化アルキル基としては、前記アルキル基の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

【０１７９】

Ｘにおける脂肪族炭化水素基は、飽和脂肪族炭化水素基であってもよく、不飽和脂肪族炭化水素基であってもよい。また、脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。

Ｘにおいて、脂肪族炭化水素基は、当該脂肪族炭化水素基を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子を含む置換基で置換されていてもよく、当該脂肪族炭化水素基を構成する水素原子の一部または全部がヘテロ原子を含む置換基で置換されていてもよい。

Ｘにおける「ヘテロ原子」としては、炭素原子および水素原子以外の原子であれば特に限定されず、たとえばハロゲン原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子、臭素原子等が挙げられる。

ヘテロ原子を含む置換基は、前記ヘテロ原子のみからなるものであってもよく、前記ヘテロ原子以外の基または原子を含む基であってもよい。

炭素原子の一部を置換する置換基として、具体的には、たとえば－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－、－ＮＨ－（Ｈがアルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい）、－Ｓ－、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－Ｏ－等が挙げられる。脂肪族炭化水素基が環状である場合、これらの置換基を環構造中に含んでいてもよい。

水素原子の一部または全部を置換する置換基として、具体的には、たとえばアルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子（＝Ｏ）、シアノ基等が挙げられる。

前記アルコキシ基としては、炭素数１～５のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、ｉｓｏ－プロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、ｔｅｒｔ－ブトキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

前記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げら

れ、フッ素原子が好ましい。

前記ハロゲン化アルキル基としては、炭素数１～５のアルキル基、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、ｎ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基等のアルキル基の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

【０１８０】

脂肪族炭化水素基としては、直鎖状もしくは分岐鎖状の飽和炭化水素基、直鎖状もしくは分岐鎖状の１価の不飽和炭化水素基、または環状の脂肪族炭化水素基（脂肪族環式基）が好ましい。

直鎖状の飽和炭化水素基（アルキル基）としては、炭素数が１～２０であることが好ましく、１～１５であることがより好ましく、１～１０が最も好ましい。具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デカニル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、イソトリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、イソヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基等が挙げられる。

分岐鎖状の飽和炭化水素基（アルキル基）としては、炭素数が３～２０であることが好ましく、３～１５であることがより好ましく、３～１０が最も好ましい。具体的には、例えば、１－メチルエチル基、１－メチルプロピル基、２－メチルプロピル基、１－メチルブチル基、２－メチルブチル基、３－メチルブチル基、１－エチルブチル基、２－エチルブチル基、１－メチルペンチル基、２－メチルペンチル基、３－メチルペンチル基、４－メチルペンチル基などが挙げられる。

【０１８１】

不飽和炭化水素基としては、炭素数が２～１０であることが好ましく、２～５が好ましく、２～４が好ましく、３が特に好ましい。直鎖状の１価の不飽和炭化水素基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基（アリル基）、ブチニル基などが挙げられる。分岐鎖状の１価の不飽和炭化水素基としては、例えば、１－メチルプロペニル基、２－メチルプロペニル基などが挙げられる。

不飽和炭化水素基としては、上記の中でも、特にプロペニル基が好ましい。

【０１８２】

脂肪族環式基としては、単環式基であってもよく、多環式基であってもよい。その炭素数は３～３０であることが好ましく、５～３０であることがより好ましく、５～２０がさらに好ましく、６～１５が特に好ましく、６～１２が最も好ましい。

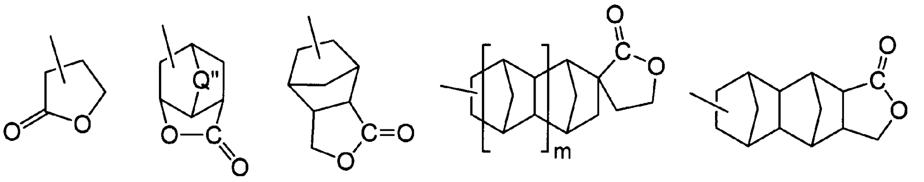
具体的には、たとえば、モノシクロアルカンから１個以上の水素原子を除いた基；ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから１個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンから１個以上の水素原子を除いた基；アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから１個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

脂肪族環式基が、その環構造中にヘテロ原子を含む置換基を含まない場合は、脂肪族環式基としては、多環式基が好ましく、ポリシクロアルカンから１個以上の水素原子を除いた基が好ましく、アダマンタンから１個以上の水素原子を除いた基が最も好ましい。

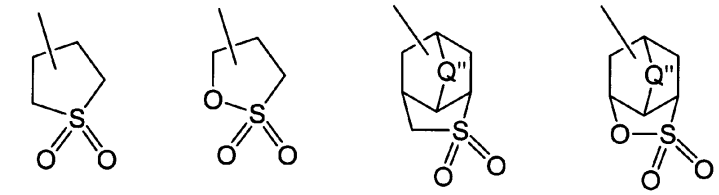
脂肪族環式基が、その環構造中にヘテロ原子を含む置換基を含むものである場合、該ヘテロ原子を含む置換基としては、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－Ｏ－が好ましい。かかる脂肪族環式基の具体例としては、たとえば下記式（Ｌ１）～（Ｌ５）、（Ｓ１）～（Ｓ４）等が挙げられる。

【０１８３】

【化５８】



（L1）　（L2）　（L3）　（L4）　（L5）



（S1）　（S2）　（S3）　（S4）

［式中、Ｑ”は炭素数１～５のアルキレン基、－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｏ－Ｒ^{94}－または－Ｓ－Ｒ^{95}－であり、Ｒ^{94}およびＲ^{95}はそれぞれ独立に炭素数１～５のアルキレン基であり、ｍは０または１の整数である。］

【０１８４】

式中、Ｑ”、Ｒ^{94}およびＲ^{95}におけるアルキレン基としては、それぞれ、前記Ｒ^{91}～Ｒ^{93}におけるアルキレン基と同様のものが挙げられる。

これらの脂肪族環式基は、その環構造を構成する炭素原子に結合した水素原子の一部が置換基で置換されていてもよい。該置換基としては、たとえばアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子（＝Ｏ）等が挙げられる。

前記アルキル基としては、炭素数１～５のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ｎ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基であることが特に好ましい。

前記アルコキシ基、ハロゲン原子はそれぞれ前記水素原子の一部または全部を置換する置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

【０１８５】

上記のなかでも、かかるＸとしては、置換基を有していてもよい環式基であることが好ましい。該環式基は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基であってもよく、置換基を有していてもよい脂肪族環式基であってもよく、置換基を有していてもよい脂肪族環式基であることが好ましい。

前記芳香族炭化水素基としては、置換基を有していてもよいナフチル基、または置換基を有していてもよいフェニル基が好ましい。

置換基を有していてもよい脂肪族環式基としては、置換基を有していてもよい多環式の脂肪族環式基が好ましい。該多環式の脂肪族環式基としては、前記ポリシクロアルカンから１個以上の水素原子を除いた基、前記（Ｌ２）～（Ｌ５）、（Ｓ３）～（Ｓ４）等が好ましい。

【０１８６】

また、本発明において、Ｘは、リソグラフィー特性、レジストパターン形状がより向上することから、前述した（Ａ１）成分における構成単位（ａ０）中のＲ^{3}と類似骨格を有する構造のものが好ましく、そのなかでも極性部位を有するものが特に好ましい。

極性部位を有するものとしては、たとえば、上述したＸの脂肪族環式基を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子を含む置換基、すなわち、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－、－ＮＨ－（Ｈがアルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい）、－Ｓ－、－Ｓ（＝Ｏ）$_{2}$－、－Ｓ（＝Ｏ）$_{2}$－Ｏ－等、で置換されたものが挙げられる。

【０１８７】

本発明において、Ｒ^{4}”は、置換基としてＸ－Ｑ^{2}－を有することが好ましい。この場

合、R^{4}”としては、$X-Q^{2}-Y^{3}-$［式中、Q^{2}およびXは前記と同じであり、Y^{3}は置換基を有していてもよい炭素数１～４のアルキレン基または置換基を有していてもよい炭素数１～４のフッ素化アルキレン基である。］で表される基が好ましい。

$X-Q^{2}-Y^{3}-$で表される基において、Y^{3}のアルキレン基としては、前記Q^{2}で挙げたアルキレン基のうち炭素数１～４のものと同様のものが挙げられる。

Y^{3}のフッ素化アルキレン基としては、該アルキレン基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された基が挙げられる。

Y^{3}として、具体的には、$-CF_2-$、$-CF_2CF_2-$、$-CF_2CF_2CF_2-$、$-CF(CF_3)CF_2-$、$-CF(CF_2CF_3)-$、$-C(CF_3)_2-$、$-CF_2CF_2CF_2CF_2-$、$-CF(CF_3)CF_2CF_2-$、$-CF_2CF(CF_3)CF_2-$、$-CF(CF_3)CF(CF_3)-$、$-C(CF_3)_2CF_2-$、$-CF(CF_2CF_3)CF_2-$、$-CF(CF_2CF_2CF_3)-$、$-C(CF_3)(CF_2CF_3)-$；$-CHF-$、$-CH_2CF_2-$、$-CH_2CH_2CF_2-$、$-CH_2CF_2CF_2-$、$-CH(CF_3)CH_2-$、$-CH(CF_2CF_3)-$、$-C(CH_3)(CF_3)-$、$-CH_2CH_2CH_2CF_2-$、$-CH_2CH_2CF_2CF_2-$、$-CH(CF_3)CH_2CH_2-$、$-CH_2CH(CF_3)CH_2-$、$-CH(CF_3)CH(CF_3)-$、$-C(CF_3)_2CH_2-$；$-CH_2-$、$-CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2-$、$-CH(CH_3)CH_2-$、$-CH(CH_2CH_3)-$、$-C(CH_3)_2-$、$-CH_2CH_2CH_2CH_2-$、$-CH(CH_3)CH_2CH_2-$、$-CH_2CH(CH_3)CH_2-$、$-CH(CH_3)CH(CH_3)-$、$-C(CH_3)_2CH_2-$、$-CH(CH_2CH_3)CH_2-$、$-CH(CH_2CH_2CH_3)-$、$-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$等が挙げられる。

【０１８８】

Y^{3}としては、フッ素化アルキレン基が好ましく、特に、隣接する硫黄原子に結合する炭素原子がフッ素化されているフッ素化アルキレン基が好ましい。このようなフッ素化アルキレン基としては、$-CF_2-$、$-CF_2CF_2-$、$-CF_2CF_2CF_2-$、$-CF(CF_3)CF_2-$、$-CF_2CF_2CF_2CF_2-$、$-CF(CF_3)CF_2CF_2-$、$-CF_2CF(CF_3)CF_2-$、$-CF(CF_3)CF(CF_3)-$、$-C(CF_3)_2CF_2-$、$-CF(CF_2CF_3)CF_2-$；$-CH_2CF_2-$、$-CH_2CH_2CF_2-$、$-CH_2CF_2CF_2-$；$-CH_2CH_2CH_2CF_2-$、$-CH_2CH_2CF_2CF_2-$、$-CH_2CF_2CF_2CF_2-$等を挙げることができる。

これらの中でも、$-CF_2-$、$-CF_2CF_2-$、$-CF_2CF_2CF_2-$、又は$CH_2CF_2CF_2-$が好ましく、$-CF_2-$、$-CF_2CF_2-$又は$-CF_2CF_2CF_2-$がより好ましく、$-CF_2-$が特に好ましい。

【０１８９】

前記アルキレン基またはフッ素化アルキレン基は、置換基を有していてもよい。アルキレン基またはフッ素化アルキレン基が「置換基を有する」とは、当該アルキレン基またはフッ素化アルキレン基における水素原子またはフッ素原子の一部または全部が、水素原子およびフッ素原子以外の原子または基で置換されていることを意味する。

アルキレン基またはフッ素化アルキレン基が有していてもよい置換基としては、炭素数１～４のアルキル基、炭素数１～４のアルコキシ基、水酸基等が挙げられる。

【０１９０】

前記式（ｂ－２）中、R^{5}”～R^{6}”は、それぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。R^{5}”～R^{6}”のうち、少なくとも１つはアリール基を表す。R^{5}”～R^{6}”のすべてがアリール基であることが好ましい。

R^{5}”～R^{6}”のアリール基としては、R^{1}”～R^{3}”のアリール基と同様のものが挙げられる。

R^{5}”～R^{6}”のアルキル基としては、R^{1}”～R^{3}”のアルキル基と同様のものが挙げられる。

これらの中で、R^{5}”～R^{6}”は、すべてフェニル基であることが最も好ましい。

式（ｂ－２）中のＲ^{4}”としては、上記式（ｂ－１）におけるＲ^{4}”と同様のものが挙げられる。

【０１９１】

式（ｂ－１）、（ｂ－２）で表されるオニウム塩系酸発生剤の具体例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、ビス（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ（４－メチルフェニル）スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジメチル（４－ヒドロキシナフチル）スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、モノフェニルジメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；ジフェニルモノメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、（４－メチルフェニル）ジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、（４－メトキシフェニル）ジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ（４－ｔｅｒｔ－ブチル）フェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニル（１－（４－メトキシ）ナフチル）スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジ（１－ナフチル）フェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；１－フェニルテトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；１－（４－メチルフェニル）テトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；１－（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）テトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；１－（４－メトキシナフタレン－１－イル）テトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；１－（４－エトキシナフタレン－１－イル）テトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；１－（４－ｎ－ブトキシナフタレン－１－イル）テトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；１－フェニルテトラヒドロチオピラニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；１－（４－ヒドロキシフェニル）テトラヒドロチオピラニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；１－（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）テトラヒドロチオピラニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；１－（４－メチルフェニル）テトラヒドロチオピラニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート等が挙げられる。

【０１９２】

また、これらのオニウム塩のアニオン部をメタンスルホネート、ｎ－プロパンスルホネ

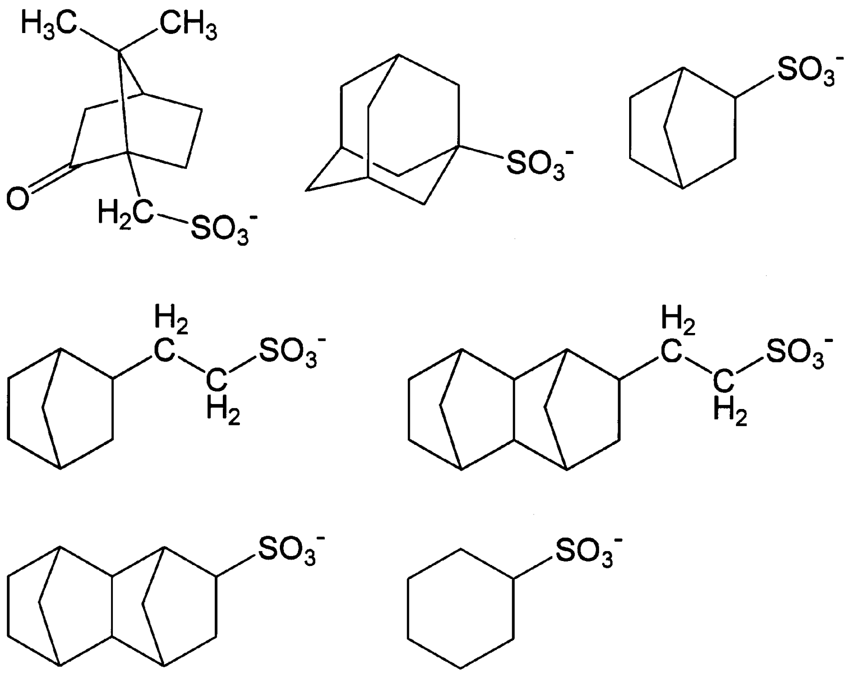
ート、ｎ－ブタンスルホネート、ｎ－オクタンスルホネート等のアルキルスルホネートに置き換えたオニウム塩も用いることができる。

　また、これらのオニウム塩のアニオン部を、下記化学式で表される、脂環式基を含むアニオンに置き換えたオニウム塩も用いることができる。

　さらに、これらのオニウム塩のアニオン部を、下記式（ｂ１）～（ｂ８）のいずれかで表されるアニオンに置き換えたオニウム塩も用いることができる。

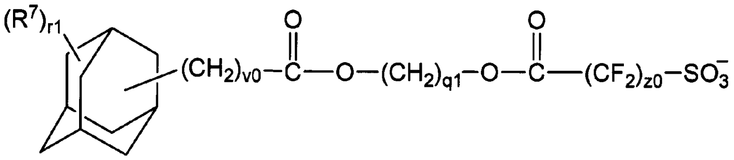
【０１９３】

【化５９】

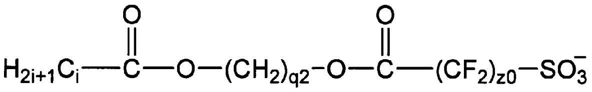


【０１９４】

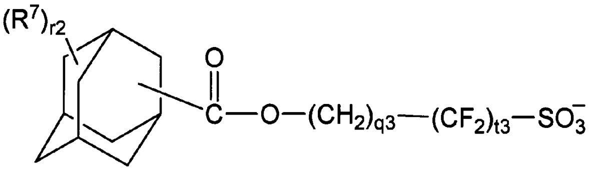
【化６０】



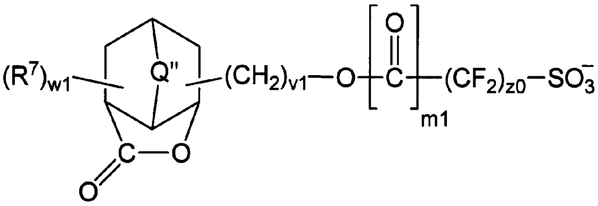
（ｂ１）



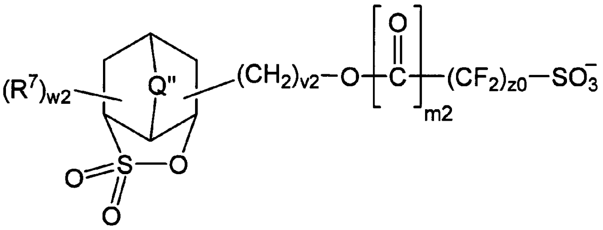
（ｂ２）



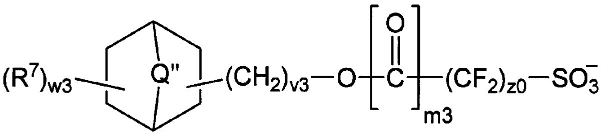
（ｂ３）



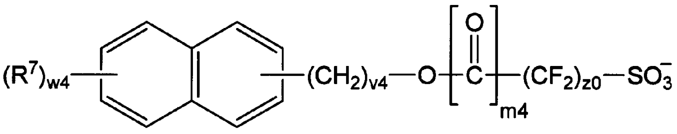
（ｂ４）



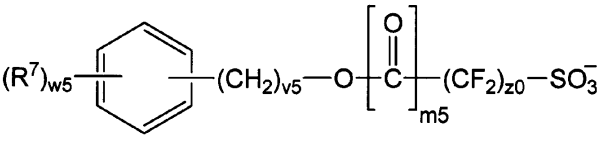
（ｂ５）



（ｂ６）



（ｂ７）



（ｂ８）

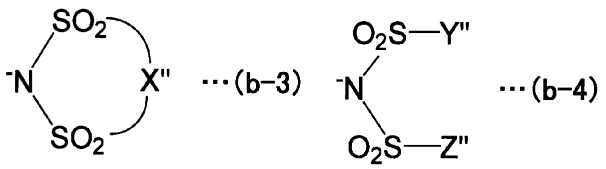
［式中、ｚ０は１～３の整数であり、ｑ１～ｑ２はそれぞれ独立に１～５の整数であり、ｑ３は１～１２の整数であり、ｔ３は１～３の整数であり、ｒ１～ｒ２はそれぞれ独立に０～３の整数であり、ｉは１～２０の整数であり、Ｒ^{7}は置換基であり、ｍ１～ｍ５はそれぞれ独立に０または１であり、ｖ０～ｖ５はそれぞれ独立に０～３の整数であり、ｗ１～ｗ５はそれぞれ独立に０～３の整数であり、Ｑ”は前記と同じである。］

【０１９５】

Ｒ^{7}の置換基としては、前記Ｘにおいて、脂肪族炭化水素基が有していてもよい置換基、芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

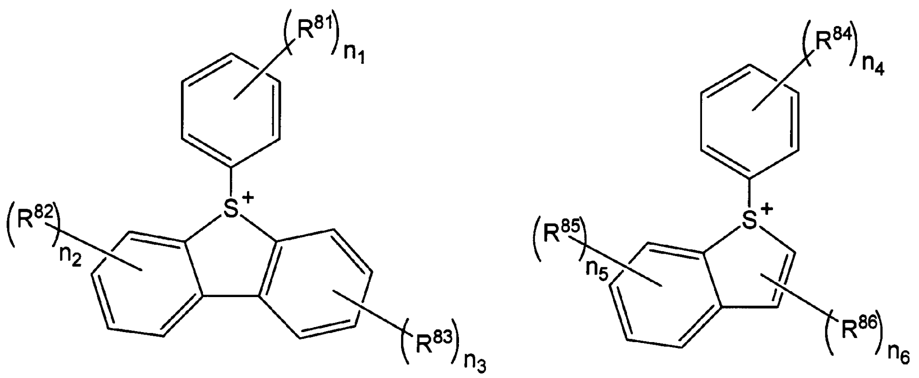
Ｒ^{7}に付された符号（ｒ１～ｒ２、ｗ１～ｗ５）が２以上の整数である場合、当該化合

物中の複数のＲ^{7}はそれぞれ同じであってもよく、異なっていてもよい。
【０１９６】
また、オニウム塩系酸発生剤としては、前記一般式（ｂ－１）又は（ｂ－２）において、アニオン部を下記一般式（ｂ－３）又は（ｂ－４）で表されるアニオンに置き換えたオニウム塩系酸発生剤も用いることができる（カチオン部は（ｂ－１）又は（ｂ－２）と同様）。
【０１９７】
【化６１】



［式中、Ｘ”は、少なくとも１つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数２～６のアルキレン基を表し；Ｙ”、Ｚ”は、それぞれ独立に、少なくとも１つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数１～１０のアルキル基を表す。］
【０１９８】
Ｘ”は、少なくとも１つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基であり、該アルキレン基の炭素数は２～６であり、好ましくは炭素数３～５、最も好ましくは炭素数３である。
Ｙ”、Ｚ”は、それぞれ独立に、少なくとも１つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であり、該アルキル基の炭素数は１～１０であり、好ましくは炭素数１～７、より好ましくは炭素数１～３である。
Ｘ”のアルキレン基の炭素数またはＹ”、Ｚ”のアルキル基の炭素数は、上記炭素数の範囲内において、レジスト溶媒への溶解性も良好である等の理由により、小さいほど好ましい。
また、Ｘ”のアルキレン基またはＹ”、Ｚ”のアルキル基において、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多いほど、酸の強度が強くなり、また２００ｎｍ以下の高エネルギー光や電子線に対する透明性が向上するので好ましい。
該アルキレン基またはアルキル基中のフッ素原子の割合、すなわちフッ素化率は、好ましくは７０～１００％、さらに好ましくは９０～１００％であり、最も好ましくは、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキレン基またはパーフルオロアルキル基である。
【０１９９】
また、下記一般式（ｂ－５）または（ｂ－６）で表されるカチオン部を有するスルホニウム塩をオニウム塩系酸発生剤として用いることもできる。
【０２００】

【化６２】



（ｂ－５）　（ｂ－６）

［式中、R^{81}～R^{86}はそれぞれ独立してアルキル基、アセチル基、アルコキシ基、カルボキシ基、水酸基またはヒドロキシアルキル基であり；n_1～n_5はそれぞれ独立して０～３の整数であり、n_6は０～２の整数である。］

【０２０１】

R^{81}～R^{86}において、アルキル基は、炭素数１～５のアルキル基が好ましく、なかでも直鎖または分岐鎖状のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、又はｔｅｒｔ－ブチル基であることが特に好ましい。

アルコキシ基は、炭素数１～５のアルコキシ基が好ましく、なかでも直鎖状または分岐鎖状のアルコキシ基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基が特に好ましい。

ヒドロキシアルキル基は、上記アルキル基中の一個又は複数個の水素原子がヒドロキシ基に置換した基が好ましく、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基等が挙げられる。

R^{81}～R^{86}に付された符号n_1～n_6が２以上の整数である場合、複数のR^{81}～R^{86}はそれぞれ同じであってもよく、異なっていてもよい。

n_1は、好ましくは０～２であり、より好ましくは０又は１であり、さらに好ましくは０である。

n_2およびn_3は、好ましくはそれぞれ独立して０又は１であり、より好ましくは０である。

n_4は、好ましくは０～２であり、より好ましくは０又は１である。

n_5は、好ましくは０又は１であり、より好ましくは０である。

n_6は、好ましくは０又は１であり、より好ましくは１である。

【０２０２】

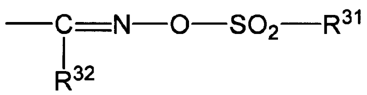
式（ｂ－５）または（ｂ－６）で表されるカチオン部を有するスルホニウム塩のアニオン部は、特に限定されず、これまで提案されているオニウム塩系酸発生剤のアニオン部と同様のものであってよい。かかるアニオン部としては、たとえば上記一般式（ｂ－１）または（ｂ－２）で表されるオニウム塩系酸発生剤のアニオン部（R^{4}”SO_3^-）等のフッ素化アルキルスルホン酸イオン；上記一般式（ｂ－３）又は（ｂ－４）で表されるアニオン等が挙げられる。

【０２０３】

本明細書において、オキシムスルホネート系酸発生剤とは、下記一般式（Ｂ－１）で表される基を少なくとも１つ有する化合物であって、放射線の照射（露光）によって酸を発生する特性を有するものである。この様なオキシムスルホネート系酸発生剤は、化学増幅型レジスト組成物用として多用されているので、任意に選択して用いることができる。

【０２０４】

【化６３】



・・・（Ｂ－１）

（式（Ｂ－１）中、Ｒ^{31}、Ｒ^{32}はそれぞれ独立に有機基を表す。）

【０２０５】

Ｒ^{31}、Ｒ^{32}の有機基は、炭素原子を含む基であり、炭素原子以外の原子（たとえば水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子等）等）を有していてもよい。

Ｒ^{31}の有機基としては、直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基またはアリール基が好ましい。これらのアルキル基、アリール基は置換基を有していてもよい。該置換基としては、特に制限はなく、たとえばフッ素原子、炭素数１～６の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基等が挙げられる。ここで、「置換基を有する」とは、アルキル基またはアリール基の水素原子の一部若しくは全部が置換基で置換されていることを意味する。

アルキル基としては、炭素数１～２０が好ましく、炭素数１～１０がより好ましく、炭素数１～８がさらに好ましく、炭素数１～６が特に好ましく、炭素数１～４が最も好ましい。アルキル基としては、特に、部分的または完全にハロゲン化されたアルキル基（以下、ハロゲン化アルキル基ということがある）が好ましい。なお、部分的にハロゲン化されたアルキル基とは、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されたアルキル基を意味し、完全にハロゲン化されたアルキル基とは、水素原子の全部がハロゲン原子で置換されたアルキル基を意味する。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。すなわち、ハロゲン化アルキル基は、フッ素化アルキル基であることが好ましい。

アリール基は、炭素数４～２０が好ましく、炭素数４～１０がより好ましく、炭素数６～１０が最も好ましい。アリール基としては、特に、部分的または完全にハロゲン化されたアリール基が好ましい。なお、部分的にハロゲン化されたアリール基とは、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されたアリール基を意味し、完全にハロゲン化されたアリール基とは、水素原子の全部がハロゲン原子で置換されたアリール基を意味する。

Ｒ^{31}としては、特に、置換基を有さない炭素数１～４のアルキル基、または炭素数１～４のフッ素化アルキル基が好ましい。

Ｒ^{32}の有機基としては、直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基、アリール基またはシアノ基が好ましい。Ｒ^{32}のアルキル基、アリール基としては、前記Ｒ^{31}で挙げたアルキル基、アリール基と同様のものが挙げられる。

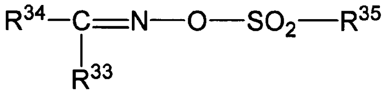
Ｒ^{32}としては、特に、シアノ基、置換基を有さない炭素数１～８のアルキル基、または炭素数１～８のフッ素化アルキル基が好ましい。

【０２０６】

オキシムスルホネート系酸発生剤として、さらに好ましいものとしては、下記一般式（Ｂ－２）または（Ｂ－３）で表される化合物が挙げられる。

【０２０７】

【化６４】

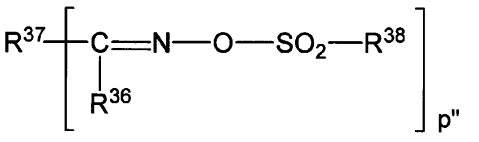


・・・（Ｂ－２）

［式（Ｂ－２）中、Ｒ^{33}は、シアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。Ｒ^{34}はアリール基である。Ｒ^{35}は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。］

【０２０８】

【化６５】



・・・(B－3)

［式（Ｂ－３）中、Ｒ３６はシアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。Ｒ３７は２または３価の芳香族炭化水素基である。Ｒ３８は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。ｐ”は２または３である。］

【０２０９】

前記一般式（Ｂ－２）において、Ｒ３３の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が１～１０であることが好ましく、炭素数１～８がより好ましく、炭素数１～６が最も好ましい。

Ｒ３３としては、ハロゲン化アルキル基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましい。

Ｒ３３におけるフッ素化アルキル基は、アルキル基の水素原子が５０％以上フッ素化されていることが好ましく、７０％以上フッ素化されていることがより好ましく、９０％以上フッ素化されていることが特に好ましい。

Ｒ３４のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル（ｂｉｐｈｅｎｙｌ）基、フルオレニル（ｆｌｕｏｒｅｎｙｌ）基、ナフチル基、アントリル（ａｎｔｈｒｙｌ）基、フェナントリル基等の、芳香族炭化水素の環から水素原子を１つ除いた基、およびこれらの基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたヘテロアリール基等が挙げられる。これらのなかでも、フルオレニル基が好ましい。

Ｒ３４のアリール基は、炭素数１～１０のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基等の置換基を有していてもよい。該置換基におけるアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が１～８であることが好ましく、炭素数１～４がさらに好ましい。また、該ハロゲン化アルキル基は、フッ素化アルキル基であることが好ましい。

Ｒ３５の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が１～１０であることが好ましく、炭素数１～８がより好ましく、炭素数１～６が最も好ましい。

Ｒ３５としては、ハロゲン化アルキル基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましい。

Ｒ３５におけるフッ素化アルキル基は、アルキル基の水素原子が５０％以上フッ素化されていることが好ましく、７０％以上フッ素化されていることがより好ましく、９０％以上フッ素化されていることが、発生する酸の強度が高まるため特に好ましい。最も好ましくは、水素原子が１００％フッ素置換された完全フッ素化アルキル基である。

【０２１０】

前記一般式（Ｂ－３）において、Ｒ３６の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基としては、上記Ｒ３３の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

Ｒ３７の２または３価の芳香族炭化水素基としては、上記Ｒ３４のアリール基からさらに１または２個の水素原子を除いた基が挙げられる。

Ｒ３８の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基としては、上記Ｒ３５の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

ｐ”は、好ましくは２である。

【０２１１】

オキシムスルホネート系酸発生剤の具体例としては、α－（ｐ－トルエンスルホニルオキシイミノ）－ベンジルシアニド、α－（ｐ－クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ）

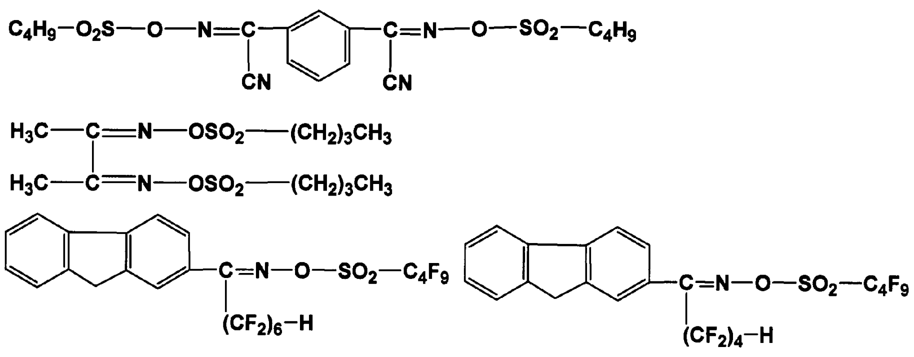
－ベンジルシアニド、α－（４－ニトロベンゼンスルホニルオキシイミノ）－ベンジルシアニド、α－（４－ニトロ－２－トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシイミノ）－ベンジルシアニド、α－（ベンゼンスルホニルオキシイミノ）－４－クロロベンジルシアニド、α－（ベンゼンスルホニルオキシイミノ）－２，４－ジクロロベンジルシアニド、α－（ベンゼンスルホニルオキシイミノ）－２，６－ジクロロベンジルシアニド、α－（ベンゼンスルホニルオキシイミノ）－４－メトキシベンジルシアニド、α－（２－クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ）－４－メトキシベンジルシアニド、α－（ベンゼンスルホニルオキシイミノ）－チエン－２－イルアセトニトリル、α－（４－ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ）－ベンジルシアニド、α－［（ｐ－トルエンスルホニルオキシイミノ）－４－メトキシフェニル］アセトニトリル、α－［（ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ）－４－メトキシフェニル］アセトニトリル、α－（トシルオキシイミノ）－４－チエニルシアニド、α－（メチルスルホニルオキシイミノ）－１－シクロペンテニルアセトニトリル、α－（メチルスルホニルオキシイミノ）－１－シクロヘキセニルアセトニトリル、α－（メチルスルホニルオキシイミノ）－１－シクロヘプテニルアセトニトリル、α－（メチルスルホニルオキシイミノ）－１－シクロオクテニルアセトニトリル、α－（トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ）－１－シクロペンテニルアセトニトリル、α－（トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ）－シクロヘキシルアセトニトリル、α－（エチルスルホニルオキシイミノ）－エチルアセトニトリル、α－（プロピルスルホニルオキシイミノ）－プロピルアセトニトリル、α－（シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ）－シクロペンチルアセトニトリル、α－（シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ）－シクロヘキシルアセトニトリル、α－（シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ）－１－シクロペンテニルアセトニトリル、α－（エチルスルホニルオキシイミノ）－１－シクロペンテニルアセトニトリル、α－（イソプロピルスルホニルオキシイミノ）－１－シクロペンテニルアセトニトリル、α－（ｎ－ブチルスルホニルオキシイミノ）－１－シクロペンテニルアセトニトリル、α－（エチルスルホニルオキシイミノ）－１－シクロヘキセニルアセトニトリル、α－（イソプロピルスルホニルオキシイミノ）－１－シクロヘキセニルアセトニトリル、α－（ｎ－ブチルスルホニルオキシイミノ）－１－シクロヘキセニルアセトニトリル、α－（メチルスルホニルオキシイミノ）－フェニルアセトニトリル、α－（メチルスルホニルオキシイミノ）－ｐ－メトキシフェニルアセトニトリル、α－（トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ）－フェニルアセトニトリル、α－（トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ）－ｐ－メトキシフェニルアセトニトリル、α－（エチルスルホニルオキシイミノ）－ｐ－メトキシフェニルアセトニトリル、α－（プロピルスルホニルオキシイミノ）－ｐ－メチルフェニルアセトニトリル、α－（メチルスルホニルオキシイミノ）－ｐ－ブロモフェニルアセトニトリルなどが挙げられる。

　また、特開平９－２０８５５４号公報（段落［００１２］～［００１４］の［化１８］～［化１９］）に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤、国際公開第０４／０７４２４２号パンフレット（６５～８５頁目のＥｘａｍｐｌｅ１～４０）に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤も好適に用いることができる。

　また、好適なものとして以下のものを例示することができる。

【０２１２】

【化６６】



【０２１３】

ジアゾメタン系酸発生剤のうち、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類の具体例としては、ビス（イソプロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（ｐ－トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（１，１－ジメチルエチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（２，４－ジメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン等が挙げられる。

また、特開平１１－０３５５５１号公報、特開平１１－０３５５５２号公報、特開平１１－０３５５７３号公報に開示されているジアゾメタン系酸発生剤も好適に用いることができる。

また、ポリ（ビススルホニル）ジアゾメタン類としては、例えば、特開平１１－３２２７０７号公報に開示されている、１，３－ビス（フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル）プロパン、１，４－ビス（フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル）ブタン、１，６－ビス（フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル）ヘキサン、１，１０－ビス（フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル）デカン、１，２－ビス（シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル）エタン、１，３－ビス（シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル）プロパン、１，６－ビス（シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル）ヘキサン、１，１０－ビス（シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル）デカンなどを挙げることができる。

【０２１４】

（Ｂ）成分は、上述した酸発生剤を１種単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明においては、（Ｂ）成分として、フッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩系酸発生剤を用いることが好ましい。

本発明のポジ型レジスト組成物における（Ｂ）成分の含有量は、（Ａ）成分１００質量部に対し、０．５～５０質量部が好ましく、１～４０質量部がより好ましい。上記範囲とすることでパターン形成が充分に行われる。また、均一な溶液が得られ、保存安定性が良好となるため好ましい。

【０２１５】

<（Ｆ）成分>

本発明において、（Ｆ）成分は、塩基解離性基を含有する構成単位（ｆ１）を有する含フッ素高分子化合物（Ｆ１）（以下「（Ｆ１）成分」という。）を含む。

【０２１６】

（構成単位（ｆ１））

構成単位（ｆ１）における「塩基解離性基」とは、塩基の作用により解離し得る有機基である。塩基としては、一般的にリソグラフィー分野において用いられているアルカリ現像液が挙げられる。すなわち、「塩基解離性基」は、アルカリ現像液（たとえば、２．３８質量％のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＭＡＨ）水溶液（２３℃））の作用により解離する基である。

塩基解離性基は、アルカリ現像液の作用により加水分解が生じることにより解離する。そのため、該塩基解離性基が解離すると同時に親水基が形成され、（Ｆ１）成分の親水性が高まり、アルカリ現像液に対する親和性が向上する。

（Ｆ１）成分において、構成単位（ｆ１）中の塩基解離性基以外の部位（すなわち、構成単位（ｆ１）以外の構成単位中、当該塩基解離性基以外の構成単位（ｆ１）中）にフッ素原子が含まれていない場合には、フッ素原子を含む塩基解離性基であることを要する。一方、構成単位（ｆ１）中の塩基解離性基以外の部位にフッ素原子が含まれている場合には、フッ素原子を含む塩基解離性基であってもよく、フッ素原子を含まない塩基解離性基であってもよい。

なお、フッ素原子を含む塩基解離性基は、塩基解離性基における水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された基をいう。

【０２１７】

構成単位（ｆ１）において、塩基解離性基は、上記定義に該当する有機基であれば特に限定されるものではなく、フッ素原子を含むものであってもよく、フッ素原子を含まないものであってもよく、フッ素原子を含むことが好ましい。特に、構成単位（ｆ１）中に含まれるフッ素原子が、塩基解離性基のみに存在することが好ましい。塩基解離性基がフッ素原子を含む場合、アルカリ現像液の作用により該塩基解離性基が解離した際、フッ素原子も構成単位（ｆ１）から解離するため、アルカリ現像液に対する親和性がより高くなる。

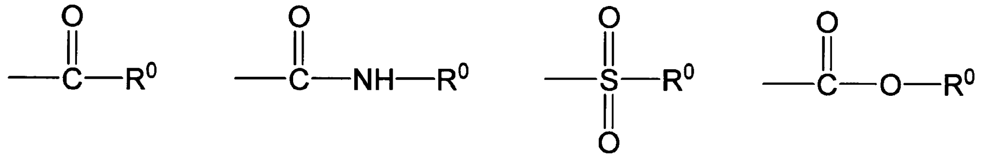
【０２１８】

塩基解離性基の具体例としては、たとえば、下記一般式（ＩＩ－１）～（ＩＩ－４）で表される基が挙げられる。

本発明において、塩基解離性基は、下記一般式（ＩＩ－１）～（ＩＩ－４）で表される基からなる群から選択される少なくとも１種であることが好ましく、露光時には疎水性であって現像時には親水性となる特性に優れ、かつ、合成が容易である点から、下記一般式（ＩＩ－１）または（ＩＩ－４）で表される基であることが特に好ましい。

【０２１９】

【化６７】



（ＩＩ－１）　（ＩＩ－２）　（ＩＩ－３）　（ＩＩ－４）

［式中、Ｒ^{0}はそれぞれ独立してフッ素原子を有していてもよい有機基である。］

【０２２０】

式（ＩＩ－１）～（ＩＩ－４）中、Ｒ^{0}は、フッ素原子を有していてもよい有機基である。

「有機基」は、少なくとも１つの炭素原子を含む基である。

Ｒ^{0}の構造は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、直鎖状または分岐鎖状であることが好ましい。

Ｒ^{0}において、有機基の炭素数は１～２０であることが好ましく、炭素数１～１５であることがより好ましく、炭素数１～１０が特に好ましく、１～５が最も好ましい。

Ｒ^{0}は、浸漬露光時のレジスト膜の疎水性が高まることから、フッ素化率が２５％以上であることが好ましく、５０％以上であることがより好ましく、６０％以上であることが特に好ましい。「フッ素化率」は、当該有機基における（水素原子およびフッ素原子の合計数）に対する（フッ素原子数）の割合（％）である。

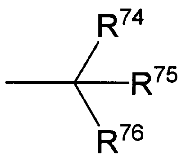
【０２２１】

Ｒ^{0}としては、たとえば、メチル基、エチル基、置換基を有していてもよいフッ素化炭

化水素基が好ましく挙げられる。
【０２２２】
　R^0における置換基を有していてもよいフッ素化炭化水素基について、炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよいが、脂肪族炭化水素基であることが好ましい。
　脂肪族炭化水素基は、芳香族性を有さない炭化水素基である。脂肪族炭化水素基は、飽和、不飽和のいずれでもよいが、通常は飽和であることが好ましい。
　すなわち、R^0としては、フッ素化飽和炭化水素基またはフッ素化不飽和炭化水素基であることが好ましく、フッ素化飽和炭化水素基、すなわちフッ素化アルキル基であることが特に好ましい。
　フッ素化アルキル基としては、下記に挙げる無置換のアルキル基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された基が挙げられる。フッ素化アルキル基は、無置換のアルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換された基であってもよく、無置換のアルキル基の水素原子の全部がフッ素原子で置換された基（パーフルオロアルキル基）であってもよい。
【０２２３】
　無置換のアルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状または環状のいずれであってもよく、また、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基と環状アルキル基との組み合わせであってもよい。
　無置換の直鎖状のアルキル基としては、炭素数１～１０が好ましく、炭素数１～８がより好ましい。具体的には、たとえば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｎ－ノニル基、ｎ－デカニル基等が挙げられる。
　無置換の分岐鎖状のアルキル基としては、炭素数３～１０が好ましく、炭素数３～８がより好ましい。分岐鎖状のアルキル基としては、第３級アルキル基が好ましい。
　無置換の環状のアルキル基としては、例えば、モノシクロアルカン、またはビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから１個の水素原子を除いた基が挙げられる。具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のモノシクロアルキル基；アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基等のポリシクロアルキル基などが挙げられる。
　無置換の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基と環状アルキル基との組み合わせとしては、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基に置換基として環状のアルキル基が結合した基、環状のアルキル基に置換基として直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が結合した基等が挙げられる。
【０２２４】
　フッ素化炭化水素基が有していてもよい置換基としては、炭素数１～５の低級アルキル基等が挙げられる。
【０２２５】
　R^0において、フッ素化アルキル基としては、直鎖状または分岐鎖状のフッ素化アルキル基が好ましい。特に、下記一般式（ＩＩＩ－１）または（ＩＩＩ－２）で表される基が好ましく、中でも、式（ＩＩＩ－１）で表される基が好ましい。
【０２２６】

【化６８】

$-R^{41'}-R^{42'}$ ···(III−1)



···(III−2)

［式（ＩＩＩ－１）中、Ｒ^{41}’は無置換の炭素数１～９のアルキレン基であり、Ｒ^{42}’は炭素数１～９のフッ素化アルキル基である。但し、Ｒ^{41}’とＲ^{42}’との炭素数の合計は１０以下である。また、式（ＩＩＩ－２）中、Ｒ^{74}～Ｒ^{76}は、それぞれ独立に、炭素数１～５の直鎖状のアルキル基であり、Ｒ^{74}～Ｒ^{76}の少なくとも１つはフッ素原子を有するアルキル基である。］

【０２２７】

式（ＩＩＩ－１）中、Ｒ^{41}’のアルキレン基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってよく、直鎖状または分岐鎖状が好ましい。また、その炭素数は１～５が好ましい。

Ｒ^{41}’としては、特に、メチレン基、エチレン基、プロピレン基が好ましい。

Ｒ^{42}’としては、炭素数１～５の直鎖状または分岐鎖状のフッ素化アルキル基が好ましく、特にパーフルオロアルキル基が好ましい。なかでも、トリフルオロメチル基（$-CF_3$）、テトラフルオロエチル基（$-C_2F_4H$）、$-C_2F_5$が好ましい。

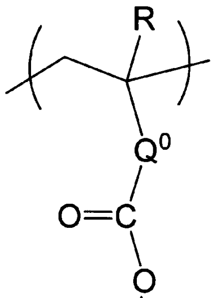
式（ＩＩＩ－２）中、Ｒ^{74}～Ｒ^{76}のアルキル基としては、エチル基またはメチル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。Ｒ^{74}～Ｒ^{76}のアルキル基のうち、いずれか１つがフッ素化アルキル基であればよく、全てがフッ素化アルキル基で合ってもよい。

【０２２８】

構成単位（ｆ１）のなかで好適なものとしては、たとえば、下記一般式（ｆ１－０）で表される構成単位が挙げられる。

【０２２９】

【化６９】



···（ｆ１－０）

［式（ｆ１－０）中、Ｒは水素原子、炭素数１～５のアルキル基又は炭素数１～５のハロゲン化アルキル基であり、Ｑ^{0}は単結合又はフッ素原子を有していてもよい２価の連結基であり、Ｒ^{0}はフッ素原子を有していてもよい有機基である。］

【０２３０】

前記式（ｆ１－０）中、Ｒは水素原子、炭素数１～５のアルキル基又は炭素数１～５のハロゲン化アルキル基であり、上記（Ａ）成分についての説明におけるＲと同じである。

Ｒにおける炭素数１～５のアルキル基として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などの低級の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。

Ｒにおける炭素数１～５のハロゲン化アルキル基として、具体的には、上記低級アルキ

ル基の水素原子の一部または全部が、ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

Ｒは、水素原子、炭素数１～５のアルキル基または炭素数１～５のフッ素化アルキル基であることが好ましく、水素原子またはメチル基であることがより好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

【０２３１】

前記式（ｆ１－０）中、Q^0は、単結合又はフッ素原子を有していてもよい２価の連結基である。

【０２３２】

Q^0における２価の連結基について、２価の連結基がフッ素原子を有していてもよいとは、当該連結基における水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されていてもよいことを意味する。

Q^0における２価の連結基は、その構造中に酸解離性部位を有していてもよいし、有していなくてもよい。

「酸解離性部位」とは、Q^0の構造内における、露光により（Ｂ）成分から発生する酸が作用して解離する部位をいう。具体的には、たとえば、カルボキシ基と環状または鎖状の第３級アルキルエステルを形成する部位；アルコキシアルキル基等のアセタール型酸解離性基のうち、当該アセタールを形成している酸素原子に結合している基から一つ以上の水素原子を除いた部位などが挙げられる。

【０２３３】

Q^0における２価の連結基は、たとえば、置換基を有していてもよい２価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む２価の連結基等が好適なものとして挙げられる。

これらの置換基を有していてもよい２価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む２価の連結基は、それぞれ、上述した一般式（ａ０－１）中のR^2の２価の連結基についての説明における「置換基を有していてもよい２価の炭化水素基」、「ヘテロ原子を含む２価の連結基」と同様のものが挙げられる。

Q^0における２価の連結基は、「置換基を有していてもよい２価の炭化水素基」、「ヘテロ原子を含む２価の連結基」にそれぞれフッ素原子が含まれているものでもよく、フッ素原子が含まれていないものでもよい。

【０２３４】

本発明において、Q^0における２価の連結基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基、２価の芳香族環式基若しくはヘテロ原子を含む２価の連結基、又はこれらのいずれかにフッ素原子が含まれているものが好ましい。これらの中でも、フッ素原子を有していてもよいヘテロ原子を含む２価の連結基が特に好ましい。

【０２３５】

Q^0が直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基である場合、該アルキレン基は、炭素数１～１０であることが好ましく、炭素数１～６であることがさらに好ましく、炭素数１～４であることが特に好ましく、炭素数１～３であることが最も好ましい。具体的には、前記「置換基を有していてもよい２価の炭化水素基」で挙げた直鎖状のアルキレン基、分岐鎖状のアルキレン基と同様のものが挙げられる。

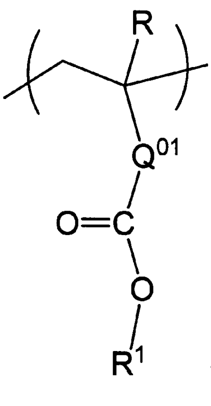
【０２３６】

Q^0が２価の芳香族環式基である場合、該芳香族環式基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル（ｂｉｐｈｅｎｙｌ）基、フルオレニル（ｆｌｕｏｒｅｎｙｌ）基、ナフチル基、アントリル（ａｎｔｈｒｙｌ）基、フェナントリル基等の、１価の芳香族炭化水素基の芳香族炭化水素の核から水素原子をさらに１つ除いた２価の芳香族炭化水素基；

当該２価の芳香族炭化水素基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換された芳香族炭化水素基；

ベンジル基、フェネチル基、１－ナフチルメチル基、２－ナフチルメチル基、１－ナフチルエチル基、２－ナフチルエチル基等のアリールアルキル基等で、かつ、その芳香族炭

化水素の核から水素原子をさらに１つ除いた芳香族炭化水素基等が挙げられる。
【０２３７】
Ｑ^{0}がヘテロ原子を含む２価の連結基である場合、当該連結基の好ましいものとしては、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－、－ＮＲ^{04}－（Ｒ^{04}はアルキル基、アシル基等の置換基である。）、－Ｓ－、－Ｓ（＝Ｏ）$_{2}$－、－Ｓ（＝Ｏ）$_{2}$－Ｏ－、式－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｒ^{08}－で表される基、式－Ｏ－Ｒ^{08}－で表される基、式－Ｒ^{09}－Ｏ－で表される基、式－Ｒ^{09}－Ｏ－Ｒ^{08}－で表される基等が挙げられる。
【０２３８】
Ｒ^{08}は、置換基を有していてもよい２価の炭化水素基であり、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、アルキレン基、アルキルアルキレン基がより好ましい。
アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基が特に好ましい。
アルキルアルキレン基におけるアルキル基は、炭素数１～５の直鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数１～３の直鎖状のアルキル基が好ましく、エチル基が最も好ましい。
これらＲ^{08}には、フッ素原子が含まれていてもよく、フッ素原子が含まれていなくてもよい。
【０２３９】
Ｒ^{09}は、２価の芳香族環式基であり、１価の芳香族炭化水素基の芳香族炭化水素の核から水素原子をさらに１つ除いた２価の芳香族炭化水素基が好ましく、ナフチル基から水素原子をさらに１つ除いた基が最も好ましい。
【０２４０】
前記式（ｆ１－０）中、Ｒ^{0}はフッ素原子を有していてもよい有機基であり、上述した一般式（ｆ１－０）におけるＲ^{0}と同じである。
【０２４１】
上記のなかでも、構成単位（ｆ１）は、一般式（ｆ１－０）におけるＱ^{0}が単結合である場合、Ｒ^{0}がメチル基、エチル基であるものが好適なものとして挙げられる。
また、構成単位（ｆ１）は、一般式（ｆ１－０）におけるＱ^{0}がフッ素原子を有していてもよい２価の連結基である場合、下記一般式（ｆ１－０１）で表される構成単位又は後述の一般式（ｆ１－０２）で表される構成単位であることが好ましい。
【０２４２】
・一般式（ｆ１－０１）で表される構成単位
【０２４３】
【化７０】



…（ｆ１－０１）

［式（ｆ１－０１）中、Ｒは水素原子、炭素数１～５のアルキル基又は炭素数１～５のハロゲン化アルキル基であり、Ｑ^{01}はフッ素原子を有さない２価の連結基であり、Ｒ^{1}はフッ素原子を有する有機基である。］
【０２４４】
前記式（ｆ１－０１）中、Ｒは水素原子、炭素数１～５のアルキル基又は炭素数１～５

のハロゲン化アルキル基であり、上記式（ｆ１－０）におけるＲと同じである。

前記式（ｆ１－０１）中、Q^{01}はフッ素原子を有さない２価の連結基であり、上記式（ｆ１－０）におけるQ^{0}のなかでフッ素原子を含まないものが挙げられる。

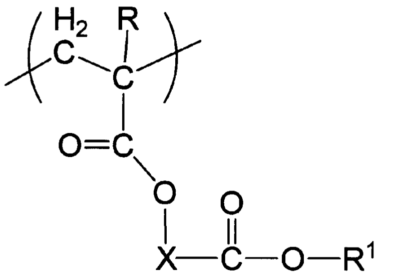
前記式（ｆ１－０１）中、R^{1}はフッ素原子を有する有機基であり、上記式（ｆ１－０）におけるR^{0}のなかでフッ素原子を含むものが挙げられる。

【０２４５】

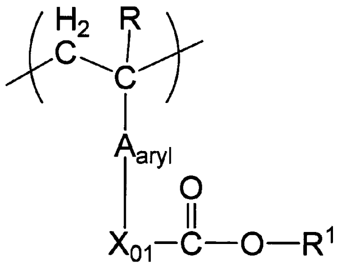
かかる一般式（ｆ１－０１）で表される構成単位のなかで好適なものとしては、下記一般式（ｆ１－０１－１）で表される構成単位及び下記一般式（ｆ１－０１－２）で表される構成単位からなる群から選ばれる少なくとも１種の構成単位が挙げられる。

【０２４６】

【化７１】



・・・（ｆ１－０１－１）



・・・（ｆ１－０１－２）

［式中、Ｒはそれぞれ独立に水素原子、炭素数１～５のアルキル基又は炭素数１～５のハロゲン化アルキル基であり、R^{1}はそれぞれ独立にフッ素原子を有する有機基である。式（ｆ１－０１－１）中、Ｘは二価の有機基である。式（ｆ１－０１－２）中、A_{aryl}は置換基を有していてもよい二価の芳香族環式基であり、X_{01}は単結合又は二価の連結基である。ただし、前記Ｘ、A_{aryl}、X_{01}はいずれもフッ素原子を有さないものとする。］

【０２４７】

式（ｆ１－０１－１）または（ｆ１－０１－２）において、Ｒにおける低級アルキル基は、直鎖状または分岐鎖状が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。

また、ハロゲン化低級アルキル基として、具体的には、上記「低級アルキル基」の水素原子の一部または全部を、ハロゲン原子で置換した基が挙げられる。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

本発明において、Ｒとしては、水素原子、低級アルキル基またはフッ素化低級アルキル基が好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子またはメチル基がより好ましい。

【０２４８】

式（ｆ１－０１－１）または（ｆ１－０１－２）中、R^{1}はフッ素原子を有する有機基であり、前記式（ｆ１－０１）におけるR^{1}と同じである。

式（ｆ１－０１－１）または（ｆ１－０１－２）において、R^{1}としては、フッ素化炭化水素基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましく、炭素数１～５のフッ素化アルキル基がさらに好ましく、$-CH_2-CF_3$、$-CH_2-CF_2-CF_3$、$-CH(CF_3)_2$、$-CH_2-CF_2-CF_2-CF_3$が特に好ましく、$-CH_2-CF_3$、$-CH_2-CF_2-CF_3$が最も好ましい。

【０２４９】

一般式（ｆ１－０１－１）中、Ｘは、二価の有機基である。

Ｘは酸解離性部位を有していてもよいし、有していなくてもよい。

「酸解離性部位」とは、当該有機基内における、露光により発生する酸が作用して解離

する部位をいう。Ｘが酸解離性部位を有する場合、好ましくは第三級炭素原子を有する酸解離性部位を有することが好ましい。

Ｘとしては、置換基を有していてもよい炭化水素基、ヘテロ原子を含む基等が好適なものとして挙げられる。

該炭化水素基が「置換基を有する」とは、該炭化水素基における水素原子の一部または全部が、水素原子以外の基または原子で置換されていることを意味する。

炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。

脂肪族炭化水素基は、芳香族性を持たない炭化水素基を意味する。

また、該脂肪族炭化水素基は、飽和であってもよく、不飽和であってもよく、通常は飽和であることが好ましい。

脂肪族炭化水素基として、より具体的には、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素数が１～１０であることが好ましく、１～８がより好ましく、１～５がさらに好ましく、１～２が最も好ましい。

直鎖状の脂肪族炭化水素基としては、直鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、メチレン基［$-CH_2-$］、エチレン基［$-(CH_2)_2-$］、トリメチレン基［$-(CH_2)_3-$］、テトラメチレン基［$-(CH_2)_4-$］、ペンタメチレン基［$-(CH_2)_5-$］等が挙げられる。

分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては、分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、$-CH(CH_3)-$、$-CH(CH_2CH_3)-$、$-C(CH_3)_2-$、$-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$、$-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$、$-C(CH_2CH_3)_2-$等のアルキルメチレン基；$-CH(CH_3)CH_2-$、$-CH(CH_3)CH(CH_3)-$、$-C(CH_3)_2CH_2-$、$-CH(CH_2CH_3)CH_2-$、$-CH(CH_2CH_3)CH_2-$、$-C(CH_2CH_3)_2-CH_2-$等のアルキルエチレン基；$-CH(CH_3)CH_2CH_2-$、$-CH_2CH(CH_3)CH_2-$等のアルキルトリメチレン基；$-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$、$-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$等のアルキルテトラメチレン基などのアルキルアルキレン基等が挙げられる。アルキルアルキレン基におけるアルキル基としては、炭素数１～５の直鎖状のアルキル基が好ましい。

鎖状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよく、有していなくてもよい。該置換基としては、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数１～５のフッ素化低級アルキル基、酸素原子（＝Ｏ）等が挙げられる。

【０２５０】

環を含む脂肪族炭化水素基としては、環状の脂肪族炭化水素基（脂肪族炭化水素環から水素原子を２個除いた基）、該環状の脂肪族炭化水素基が前述した鎖状の脂肪族炭化水素基の末端に結合するか又は鎖状の脂肪族炭化水素基の途中に介在する基などが挙げられる。

環状の脂肪族炭化水素基は、炭素数が３～２０であることが好ましく、３～１２であることがより好ましい。

環状の脂肪族炭化水素基は、多環式基であってもよく、単環式基であってもよい。単環式基としては、炭素数３～６のモノシクロアルカンから２個の水素原子を除いた基が好ましく、該モノシクロアルカンとしてはシクロペンタン、シクロヘキサン等が例示できる。多環式基としては、炭素数７～１２のポリシクロアルカンから２個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとして具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

環状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数１～５の低級アルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数１～５のフッ素化低級アルキル基、酸素原子（＝Ｏ）等が挙げられる。

【０２５１】

ヘテロ原子を含む２価の基における「ヘテロ原子」とは、炭素原子および水素原子以外原子であり、たとえば酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子等が挙げられる。

ヘテロ原子を含む２価の基として、具体的には、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、カーボネート結合（－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－）、－ＮＨ－、－ＮＲ^{04}（Ｒ^{04}はアルキル基）－、－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－、＝Ｎ－、または「これらの基」と２価の炭化水素基との組み合わせ等が挙げられる。２価の炭化水素基としては、上述した置換基を有していてもよい炭化水素基と同様のものが挙げられ、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましい。

【０２５２】

一般式（ｆ１－０１－２）中、Ａ$_{ary1}$は、置換基を有していてもよい二価の芳香族環式基である。Ａ$_{ary1}$として具体的には、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環から２個の水素原子を除いた基が挙げられる。

Ａ$_{ary1}$における芳香族環式基の環骨格としては、炭素数が６～１５であることが好ましく、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、アントラセン環等が挙げられる。これらの中でも、ベンゼン環又はナフタレン環が特に好ましい。

Ａ$_{ary1}$において、芳香族環式基が有してもよい置換基としては、たとえば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化低級アルキル基、酸素原子（＝Ｏ）等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子、臭素原子等が挙げられる。Ａ$_{ary1}$の芳香族環式基が有してもよい置換基としては、フッ素原子であることが好ましい。

Ａ$_{ary1}$の芳香族環式基としては、置換基を有さないものであってもよく、置換基を有するものでもよく、置換基を有さないものであることが好ましい。

Ａ$_{ary1}$において、芳香族環式基が置換基を有するものである場合、置換基の数は、１つであってもよく、２つ以上であってもよく、１つ又は２つであることが好ましく、１つであることがより好ましい。

【０２５３】

一般式（ｆ１－０１－２）中、Ｘ$_{01}$は、単結合または二価の連結基である。二価の連結基としては、炭素数１～１０のアルキレン基、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、カーボネート結合（－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－）、－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－、又はそれらの組み合わせなどが挙げられ、－Ｏ－と炭素数１～１０のアルキレン基との組み合わせが最も好ましい。

炭素数１～１０のアルキレン基としては、直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキレン基が挙げられ、炭素数１～５の直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基、炭素数４～１０の環状のアルキレン基が好ましい。

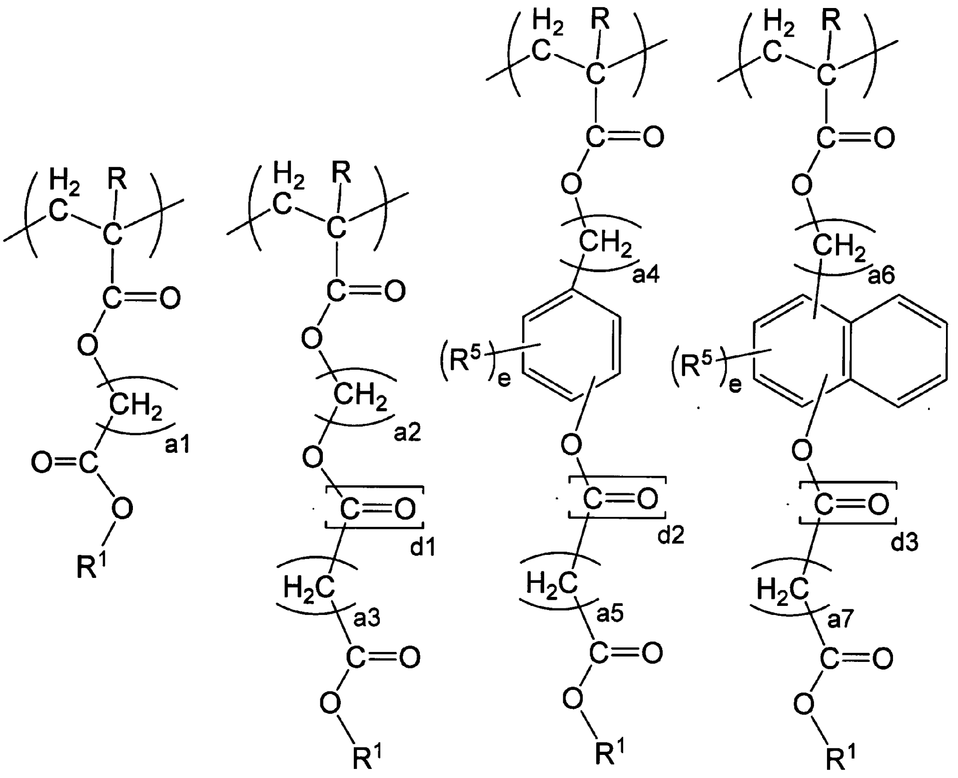
【０２５４】

前記一般式（ｆ１－０１－１）で表される構成単位の中で好適なものとして、下記一般式（ｆ１－０１－１１）～（ｆ１－０１－１６）で表される構成単位が挙げられる。

また、前記一般式（ｆ１－０１－２）で表される構成単位の中で好適なものとして、下記一般式（ｆ１－０１－２１）～（ｆ１－０１－２６）で表される構成単位が挙げられる。

【０２５５】

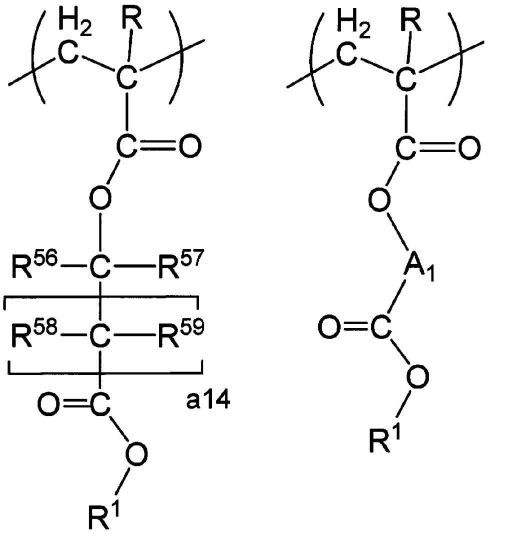
【化７２】



（ｆ１－０１－１１）（ｆ１－０１－１２）（ｆ１－０１－１３）（ｆ１－０１－１４）

【０２５６】

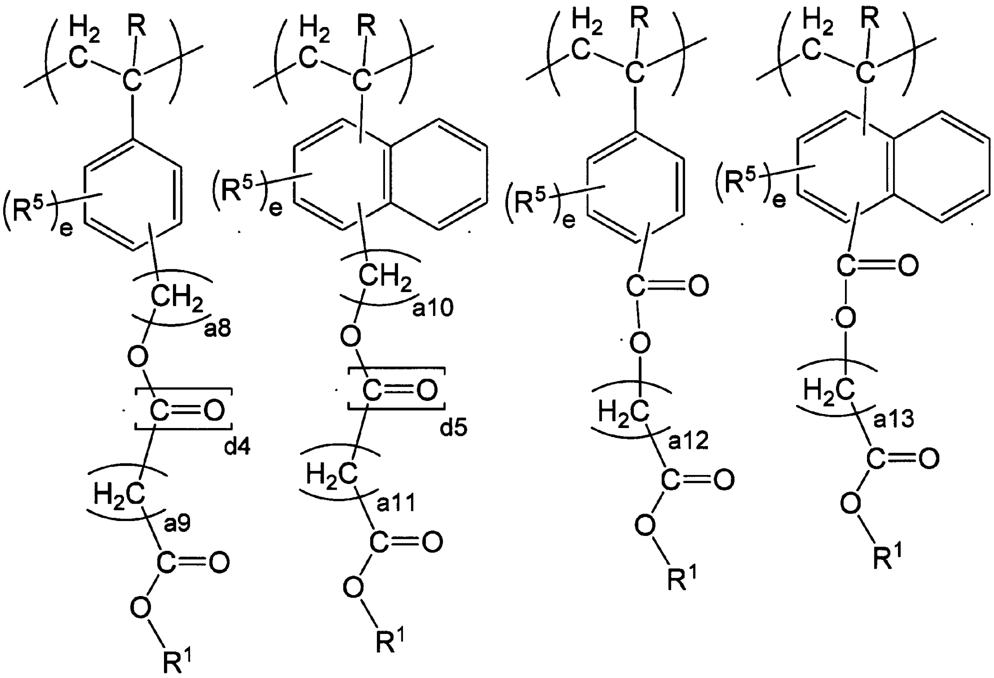
【化７３】



（ｆ１－０１－１５）　（ｆ１－０１－１６）

【０２５７】

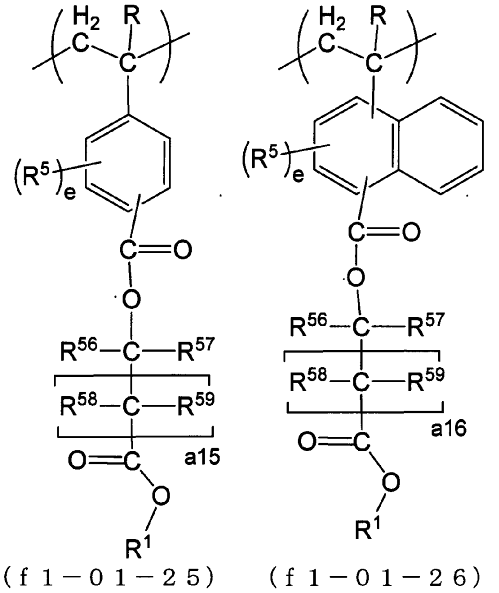
【化７４】



（ｆ１－０１－２１）（ｆ１－０１－２２）（ｆ１－０１－２３）（ｆ１－０１－２４）

【０２５８】

【化７５】



（ｆ１－０１－２５）　（ｆ１－０１－２６）

【０２５９】

前記一般式（ｆ１－０１－１１）～（ｆ１－０１－１６）、（ｆ１－０１－２１）～（ｆ１－０１－２６）中、ＲおよびＲ^{1}はそれぞれ前記と同じであり；Ｒ^{56}～Ｒ^{57}はそれぞれ独立して炭素数１～１０のアルキル基であり；Ｒ^{58}～Ｒ^{59}はそれぞれ独立して水素原子または炭素数１～１０のアルキル基であり；ａ１、ａ２、ａ３、ａ５、ａ７、ａ９、およびａ１１～ａ１３はそれぞれ独立して１～５の整数であり；ａ４、ａ６、ａ８、およびａ１０はそれぞれ独立して０～５の整数であり；ａ１４～ａ１６は０～５の整数であり；ｄ１～ｄ５はそれぞれ独立して０または１であり；Ｒ^{5}は置換基であり、ｅは０～２の整数であり；Ａ$_{1}$は炭素数４～２０の環状のアルキレン基である。

【０２６０】
式（ｆ１－０１－１１）～（ｆ１－０１－１６）、（ｆ１－０１－２１）～（ｆ１－０１－２６）中、Ｒとしては、水素原子またはメチル基が好ましい。
【０２６１】
式（ｆ１－０１－１１）中、ａ１は１～３の整数が好ましく、１または２がより好ましい。
式（ｆ１－０１－１２）中、ａ２、ａ３は、それぞれ独立して、１～３の整数が好ましく、１または２がより好ましい。
ｄ１は０であることが好ましい。
【０２６２】
式（ｆ１－０１－１３）中、ａ４は、０～３の整数が好ましく、０～２の整数がより好ましく、０または１が最も好ましい。
ａ５は、１～３の整数が好ましく、１または２がより好ましい。
$Ｒ^{５}$の置換基としては、たとえば、ハロゲン原子、低級アルキル基、炭素数１～５のアルコキシ基、ハロゲン化低級アルキル基、酸素原子（＝Ｏ）等が挙げられる。低級アルキル基としては前記Ｒで挙げた低級アルキル基と同様のものが挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子、臭素原子等が挙げられる。ハロゲン化低級アルキル基としては前記Ｒで挙げたハロゲン化低級アルキル基と同様のものが挙げられる。
ｅは、０または１であることが好ましく、特に工業上、０であることが好ましい。
ｄ２は０であることが好ましい。
【０２６３】
式（ｆ１－０１－１４）中、ａ６は、０～３の整数が好ましく、０～２の整数がより好ましく、０または１が最も好ましい。
ａ７は、１～３の整数が好ましく、１または２がより好ましい。
ｄ３は０であることが好ましい。
$Ｒ^{５}$およびｅは、それぞれ前記と同様である。
【０２６４】
式（ｆ１－０１－１５）中、ａ１４は、０～３が好ましく、０～２がより好ましく、０または１が最も好ましい。
$Ｒ^{５６}$～$Ｒ^{５７}$は、それぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状または環状の炭素数１～１０のアルキル基であることが好ましく、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ペンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、トリシクロデカニル基、アダマンチル基、テトラシクロドデカニル基等が挙げられ、これらの中でも炭素数１～６がより好ましく、炭素数１～４が特に好ましく、メチル基またはエチル基が最も好ましい。
$Ｒ^{５８}$～$Ｒ^{５９}$は、それぞれ独立して水素原子または直鎖状、分岐鎖状または環状の炭素数１～１０のアルキル基であることが好ましい。$Ｒ^{５８}$～$Ｒ^{５９}$における直鎖状、分岐鎖状または環状の炭素数１～１０のアルキル基としては、前記$Ｒ^{５６}$～$Ｒ^{５７}$と同様である。
【０２６５】
式（ｆ１－０１－１６）中、$Ａ_{１}$は、炭素数４～２０の環状のアルキレン基であり、炭素数５～１５の環状のアルキレン基が好ましく、炭素数６～１２の環状のアルキレン基がより好ましい。具体例としては、上述した置換基を有していていもよい炭化水素基における「環状の脂肪族炭化水素基」に例示したものが挙げられ、かかる環状の脂肪族炭化水素基は、炭素数が３～２０であることが好ましく、３～１２であることがより好ましい。
環状の脂肪族炭化水素基は、多環式基であってもよく、単環式基であってもよい。単環式基としては、炭素数３～６のモノシクロアルカンから２個の水素原子を除いた基が好ましく、該モノシクロアルカンとしてはシクロペンタン、シクロヘキサン等が例示できる。

多環式基としては、炭素数７～１２のポリシクロアルカンから２個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとして具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

環状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数１～５の低級アルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数１～５のフッ素化低級アルキル基、酸素原子（＝Ｏ）等が挙げられる。

【０２６６】

式（ｆ１－０１－２１）中、ａ８は、０～３の整数が好ましく、０～２の整数がより好ましく、0または1が最も好ましい。

ａ９は、１～３の整数が好ましく、１または2がより好ましい。

ｄ４は0であることが好ましい。

R^5およびｅは、それぞれ前記と同様である。

【０２６７】

式（ｆ１－０１－２２）中、ａ１０は、０～３の整数が好ましく、０～２の整数がより好ましく、０または１が最も好ましい。

ａ１１は、１～３の整数が好ましく、１または2がより好ましい。

ｄ５は0であることが好ましい。

R^5およびｅは、それぞれ前記と同様である。

【０２６８】

式（ｆ１－０１－２３）中、ａ１２は１～３の整数が好ましく、１または2がより好ましい。

R^5およびｅは、それぞれ前記と同様である。

式（ｆ１－０１－２４）中、ａ１３は１～３の整数が好ましく、１または2がより好ましい。

R^5およびｅは、それぞれ前記と同様である。

【０２６９】

式（ｆ１－０１－２５）～（ｆ１－０１－２６）中、ａ１５、ａ１６は、それぞれ、０～３が好ましく、０～2がより好ましく、0または1が最も好ましい。

R^{56}～R^{57}、R^{58}～R^{59}は、それぞれ前記と同様である。

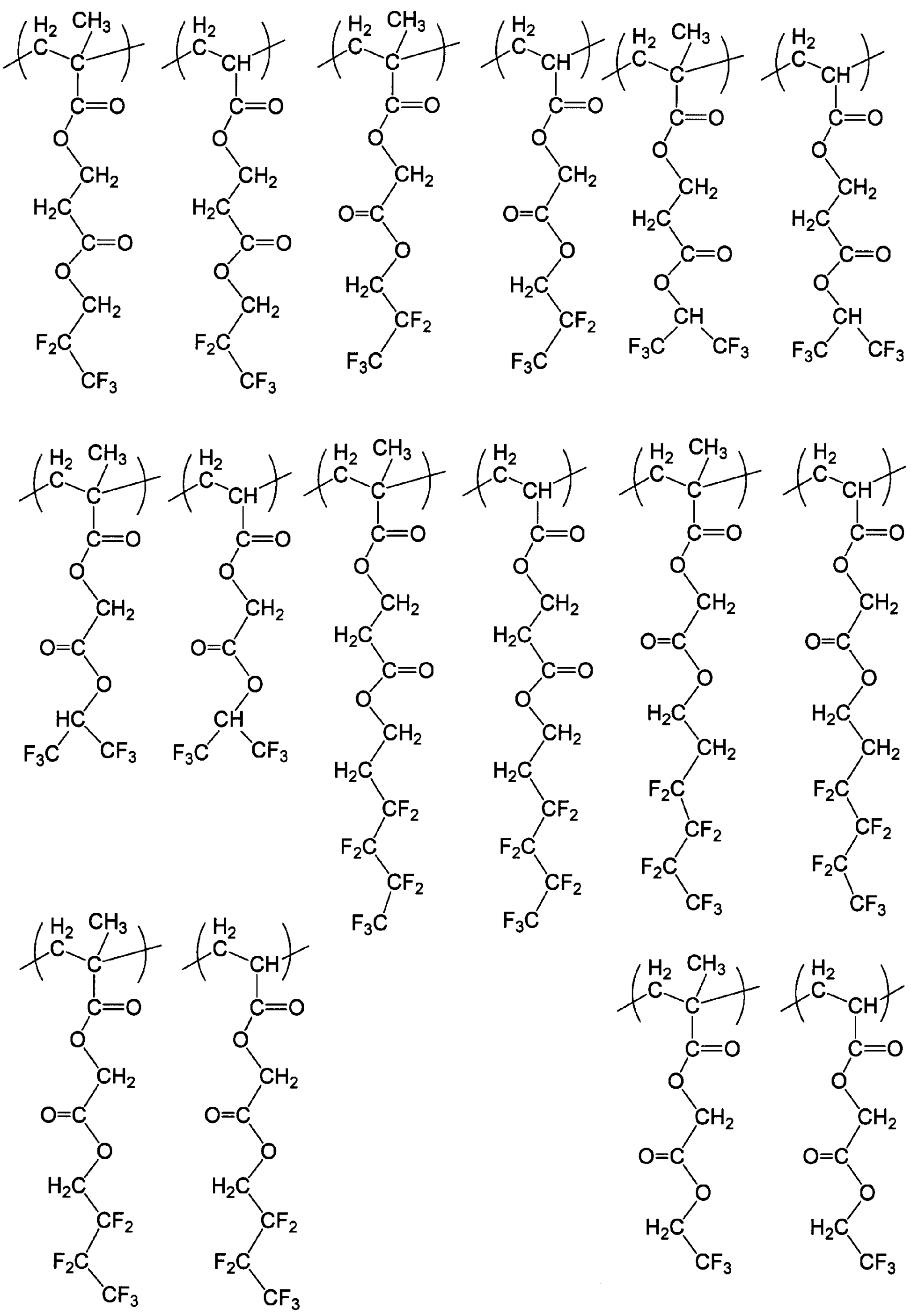
式（ｆ１－０１－２５）～（ｆ１－０１－２６）中、R^5およびｅは、それぞれ前記と同様である。

【０２７０】

以下に、上記一般式（ｆ１－０１－１１）～（ｆ１－０１－１６）、一般式（ｆ１－０１－２１）～（ｆ１－０１－２６）で表される構成単位の具体例を示す。

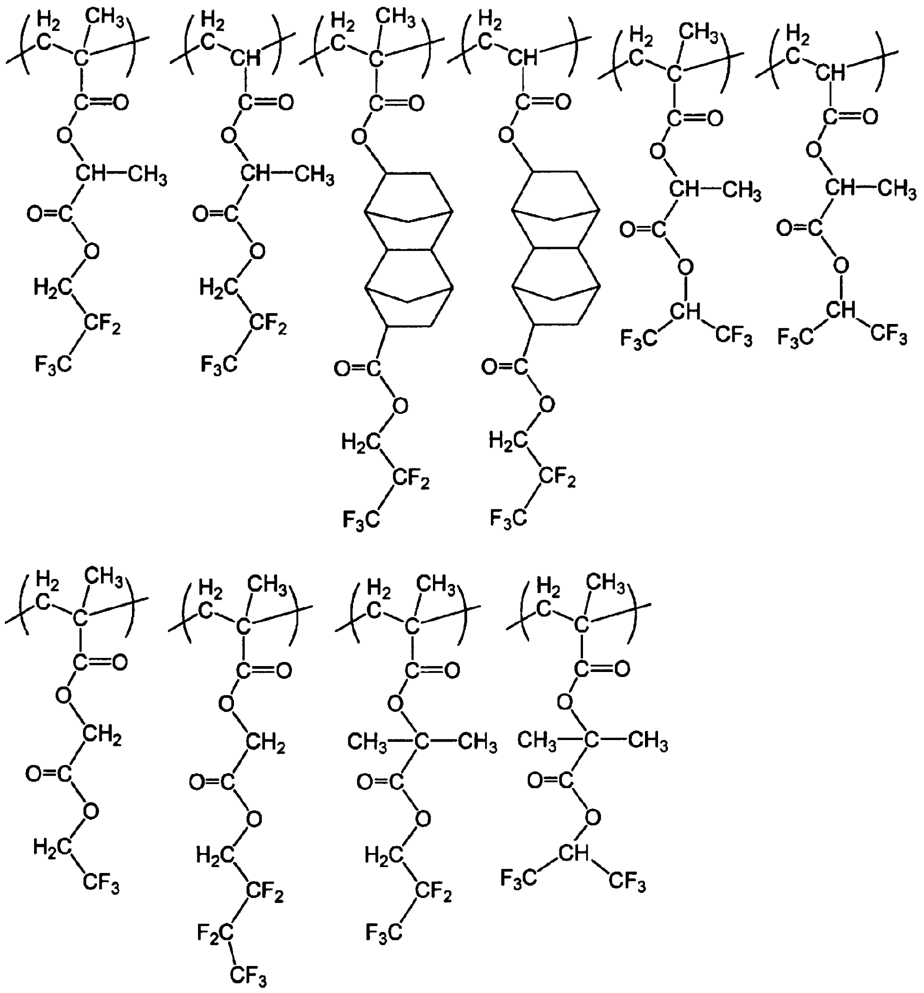
【０２７１】

【化７６】



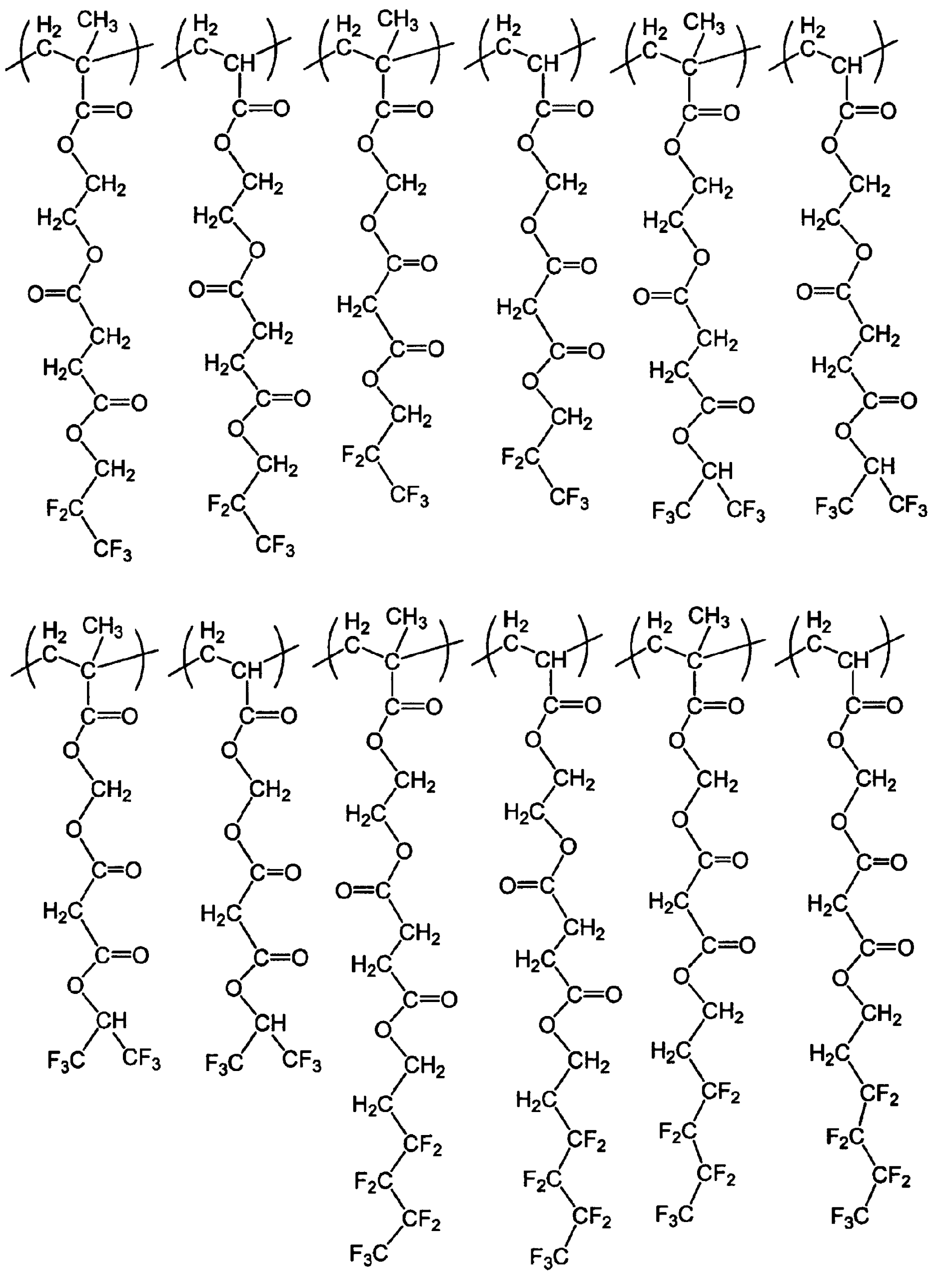
【０２７２】

【化７７】



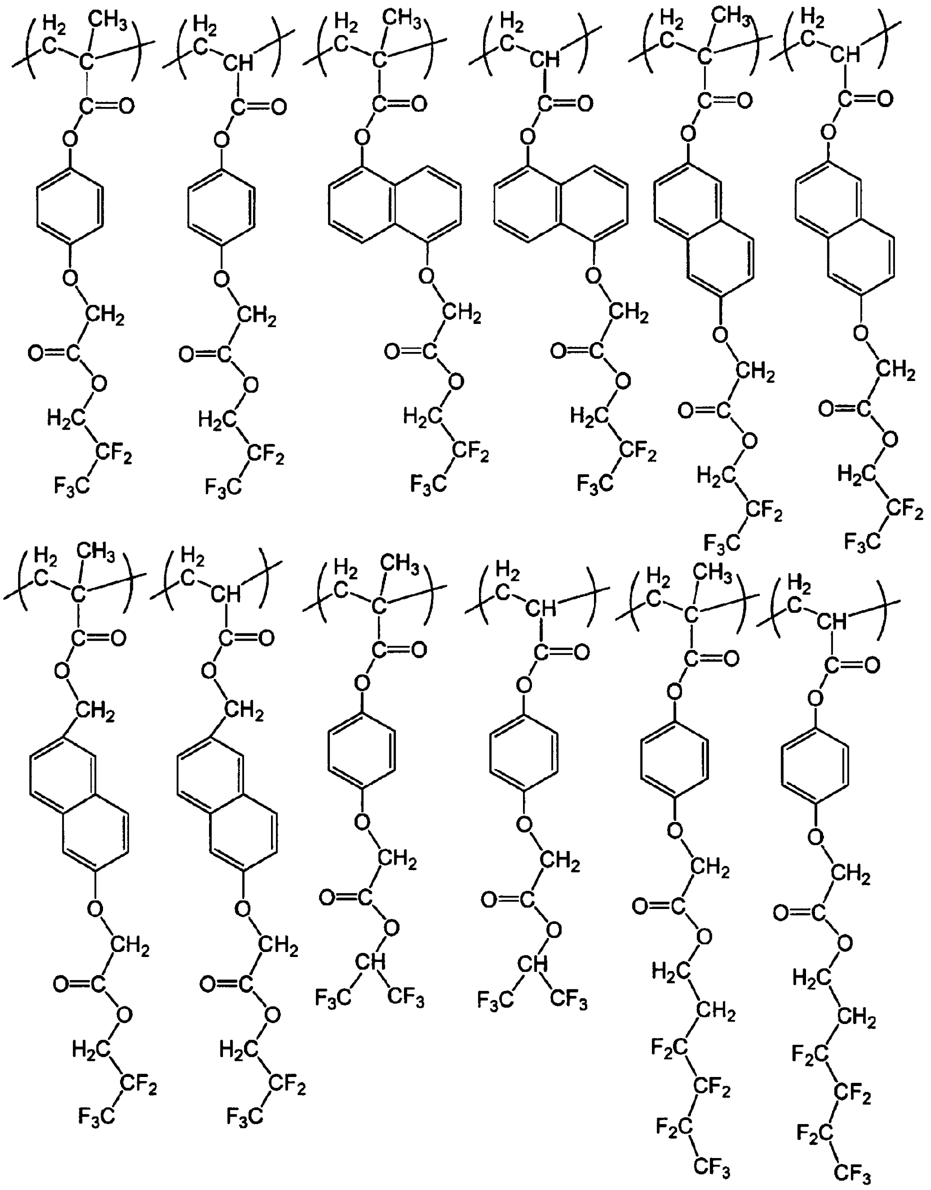
【０２７３】

【化７８】



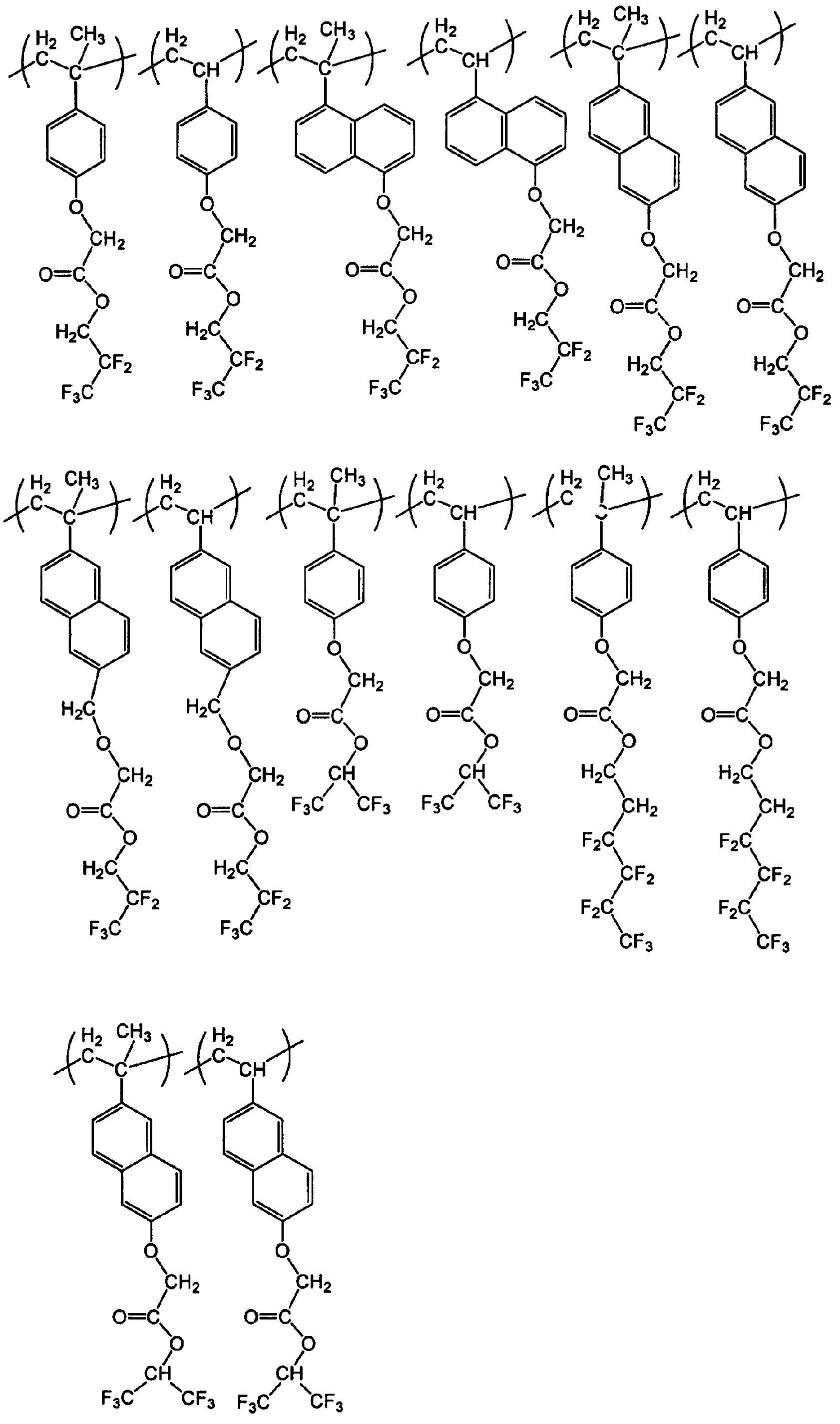
【０２７４】

【化７９】



【０２７５】

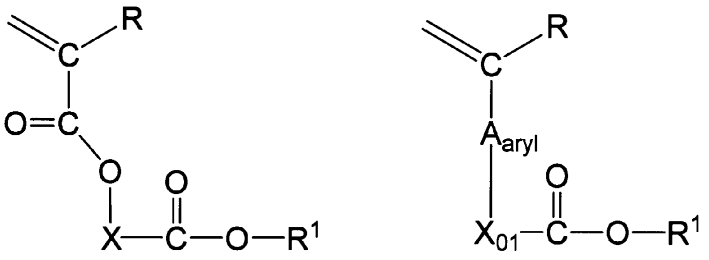
【化８０】



【０２７６】

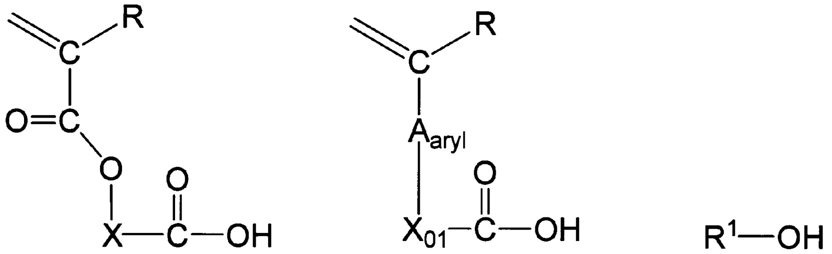
一般式（ｆ１－０１）で表される構成単位としては、前記一般式（ｆ１－０１－１１）～（ｆ１－０１－１６）および（ｆ１－０１－２１）～（ｆ１－０１－２６）のいずれかで表される構成単位からなる群から選択される少なくとも１種が好ましく、前記一般式（ｆ１－０１－１１）～（ｆ１－０１－１４）および（ｆ１－０１－２１）～（ｆ１－０１－２４）のいずれかで表される構成単位からなる群から選択される少なくとも１種がより好ましく、前記一般式（ｆ１－０１－１１）～（ｆ１－０１－１３）、（ｆ１－０１－２１）および（ｆ１－０１－２２）のいずれかで表される構成単位からなる群から選択される少なくとも１種がさらに好ましく、前記一般式（ｆ１－０１－１１）または（ｆ１－０１－２２）で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも１種が特に好ましい。

【０２７７】
一般式（ｆ１－０１）で表される構成単位を誘導するモノマーとしては、塩基解離性基と、重合性基とが２価の連結基を介して結合した化合物が挙げられる。
「重合性基」とは、当該重合性基を有する化合物がラジカル重合等により重合することを可能とする基であり、たとえばエチレン性二重結合を有する基が挙げられる。エチレン性不飽和二重結合を有する基としては、たとえば、CH_2＝ＣＲ－で表される基（式中、Ｒは前記と同じである。）が挙げられる。
２価の連結基としては、$-A_{aryl}-X_{01}-$（式中、A_{aryl}、X_{01}はそれぞれ前記と同じである。）、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｘ－（式中、Ｘは前記と同じである。）で表される基等が挙げられる。
【０２７８】
たとえば前記一般式（ｆ１－０１－１）で表される構成単位を誘導するモノマー、前記式（ｆ１－０１－２）で表される構成単位を誘導するモノマーとしては、それぞれ、下記一般式（ｆ１－０１－１０）表される含フッ素化合物、下記一般式（ｆ１－０１－２０）で表される含フッ素化合物が挙げられる。
【０２７９】
【化８１】



（ｆ１－０１－１０）　（ｆ１－０１－２０）

［式中、Ｒ、Ｘ、A_{aryl}、X_{01}およびR^1はそれぞれ前記と同じである。］
【０２８０】
式（ｆ１－０１－１０）または（ｆ１－０１－２０）で表される含フッ素化合物（以下「含フッ素化合物（Ｆ０）」という。）は、たとえば、下記一般式（ｆ０－１－０）または（ｆ０－２－０）で表される化合物（以下まとめて「化合物（Ｖ－１）」という。）のカルボキシ基にR^1［R^1は前記と同じである。］を導入する（カルボキシ基末端の水素原子をR^1で置換する）ことにより製造できる。
R^1の導入は、従来公知の方法を利用して行うことができる。たとえば、化合物（Ｖ－１）と、下記一般式（Ｖ－２）で表される化合物（Ｖ－２）とを反応させることにより、含フッ素化合物（Ｆ０）を製造することができる。
【０２８１】
【化８２】

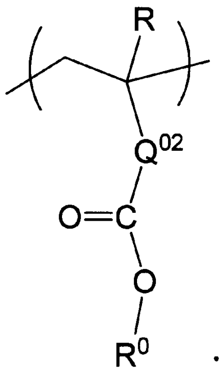


（ｆ０－１－０）　（ｆ０－２－０）　（Ｖ－２）

［式中、Ｒ、Ｘ、A_{aryl}、X_{01}、およびR^1はそれぞれ前記と同じである。］

【０２８２】
化合物（Ｖ－１）と化合物（Ｖ－２）とを反応させる方法としては、特に限定されないが、たとえば、反応溶媒中、塩基の存在下で、化合物（Ｖ－１）および化合物（Ｖ－２）を接触させる方法が挙げられる。
化合物（Ｖ－１）、化合物（Ｖ－２）としては、市販のものを用いてもよく、合成したものを用いてもよい。
化合物（Ｖ－１）としては、たとえば、カルボキシアルキル（メタ）アクリレート、こはく酸モノ（（メタ）アクリロイルオキシアルキル）等のアクリル酸エステルから誘導される低分子化合物；アクリル酸エステルから誘導される構成単位を有する高分子化合物等を用いることができる。
化合物（Ｖ－２）としては、たとえばフッ素化アルキルアルコール等を用いることができる。
反応溶媒としては、原料である化合物（Ｖ－１）および化合物（Ｖ－２）を溶解できるものであればよく、具体的には、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、アセトン、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）、アセトニトリル等が挙げられる。
塩基としては、たとえばトリエチルアミン、４－ジメチルアミノピリジン（ＤＭＡＰ）、ピリジン等の有機塩基；水素化ナトリウム、K_2CO_3、Cs_2CO_3等の無機塩基等が挙げられる。
縮合剤としては、例えばエチルジイソプロピルアミノカルボジイミド（ＥＤＣＩ）塩酸塩、ジシクロヘキシルカルボキシイミド（ＤＣＣ）、ジイソプロピルカルボジイミド、カルボジイミダゾール等のカルボジイミド試薬やテトラエチルピロホスフェイト、ベンゾトリアゾール－Ｎ－ヒドロキシトリスジメチルアミノホスホニウムヘキサフルオロリン化物塩（Ｂｏｐ試薬）等が挙げられる。
また、必要に応じて酸を用いてもよい。酸としては、脱水縮合等で通常用いられるものを使用することができ、具体的には塩酸、硫酸、リン酸等の無機酸類や、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸等の有機酸類が挙げられる。これらは、単独で使用してもよいし、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。
化合物（Ｖ－２）の添加量は、化合物（Ｖ－１）に対し、およそ１～３当量が好ましく、１～２当量がより好ましい。
反応温度は、－２０～４０℃が好ましく、０～３０℃がより好ましい。
反応時間は、化合物（Ｖ－１）および化合物（Ｖ－２）の反応性や反応温度等によっても異なるが、通常、３０～４８０分間が好ましく、６０～３６０分間がより好ましい。
【０２８３】
（Ｆ１）成分中、一般式（ｆ１－０１）で表される構成単位の割合は、（Ｆ１）成分を構成する全構成単位の合計に対し、１０～１００モル％が好ましく、３０～１００モル％がより好ましく、４０～１００モル％がさらに好ましく、５０～１００モル％が特に好ましく、１００モル％であってもよい。
一般式（ｆ１－０１）で表される構成単位の割合が上記範囲の下限値以上であると、レジストパターンの形成において、疎水性が高く、かつ、リソグラフィー特性も良好なレジスト膜が得られる。
【０２８４】
・一般式（ｆ１－０２）で表される構成単位
【０２８５】

【化８３】



…（ｆ１－０２）

［式（ｆ１－０２）中、Ｒは水素原子、炭素数１～５のアルキル基又は炭素数１～５のハロゲン化アルキル基であり；Q^{02}はフッ素原子を有する２価の連結基であり、R^{0}はフッ素原子を有していてもよい有機基である。］

【０２８６】

前記式（ｆ１－０２）中、Ｒは水素原子、炭素数１～５のアルキル基又は炭素数１～５のハロゲン化アルキル基であり、上記式（ｆ１－０）におけるＲと同じである。

前記式（ｆ１－０２）中、Q^{02}はフッ素原子を有する２価の連結基であり、上記式（ｆ１－０）におけるQ^{0}のなかでフッ素原子を含むものが挙げられる。

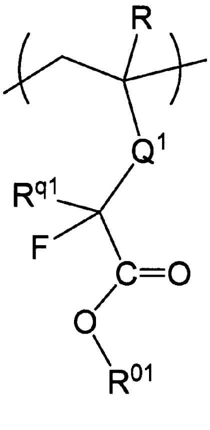
前記式（ｆ１－０２）中、R^{0}はフッ素原子を有していてもよい有機基であり、上記式（ｆ１－０）におけるR^{0}と同じである。

【０２８７】

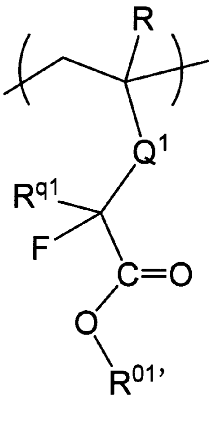
かかる一般式（ｆ１－０２）で表される構成単位のなかで好適なものとしては、下記一般式（ｆ１－０２－１）で表される構成単位及び下記一般式（ｆ１－０２－２）で表される構成単位からなる群から選ばれる少なくとも１種の構成単位が挙げられる。

【０２８８】

【化８４】



…（ｆ１－０２－１）



…（ｆ１－０２－２）

［式中、Ｒはそれぞれ独立に水素原子、炭素数１～５のアルキル基又は炭素数１～５のハロゲン化アルキル基であり；Q^{1}はそれぞれ独立に－Ｏ－、$-CH_2-O-$又は－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－を含有する基であり；R^{q1}はそれぞれ独立にフッ素原子又はフッ素化アルキル基である。式（ｆ１－０２－１）中、R^{01}はフッ素原子を有する有機基である。式（ｆ１－０２－２）中、$R^{01'}$はアルキル基である。］

【０２８９】

式（ｆ１－０２－１）または（ｆ１－０２－２）において、Ｒにおける低級アルキル基は、直鎖状または分岐鎖状が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、

イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。

また、ハロゲン化低級アルキル基として、具体的には、上記「低級アルキル基」の水素原子の一部または全部を、ハロゲン原子で置換した基が挙げられる。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

本発明において、Ｒとしては、水素原子、低級アルキル基またはフッ素化低級アルキル基が好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子またはメチル基がより好ましい。

【０２９０】

式（ｆ１－０２－１）または（ｆ１－０２－２）中、Q^1は、それぞれ独立に、－Ｏ－、－CH_2－Ｏ－又は－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－を含有する基である。

Q^1として具体的には、たとえば－Ｏ－、－CH_2－Ｏ－又は－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－と、置換基を有していてもよい２価の炭化水素基とからなる基；－Ｏ－、－CH_2－Ｏ－若しくは－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－等が挙げられる。

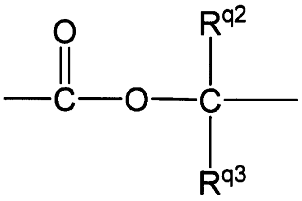
この２価の炭化水素基は、上記式（ｆ１－０）のQ^0についての説明における「置換基を有していてもよい２価の炭化水素基」と同様のものが挙げられ、脂肪族炭化水素基が好ましく、直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基であることがより好ましい。

なかでも、Q^1は、合成上およびポジ型レジスト組成物中における安定性の点から、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－と置換基を有していてもよい２価の炭化水素基とからなる基がより好ましく、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－と脂肪族炭化水素基とからなる基がさらに好ましく、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－と直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基とからなる基が特に好ましい。

Q^1の好適なものとして具体的には、特に、下記一般式（Q^1－１）で表される基が挙げられる。

【０２９１】

【化８５】



…（Q^1－１）

［式（Q^1－１）中、R^{q2}～R^{q3}はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基又はフッ素化アルキル基であり、互いに結合して環を形成していてもよい。］

【０２９２】

前記式（Q^1－１）中、R^{q2}～R^{q3}は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はフッ素化アルキル基であり、互いに結合して環を形成していてもよい。

【０２９３】

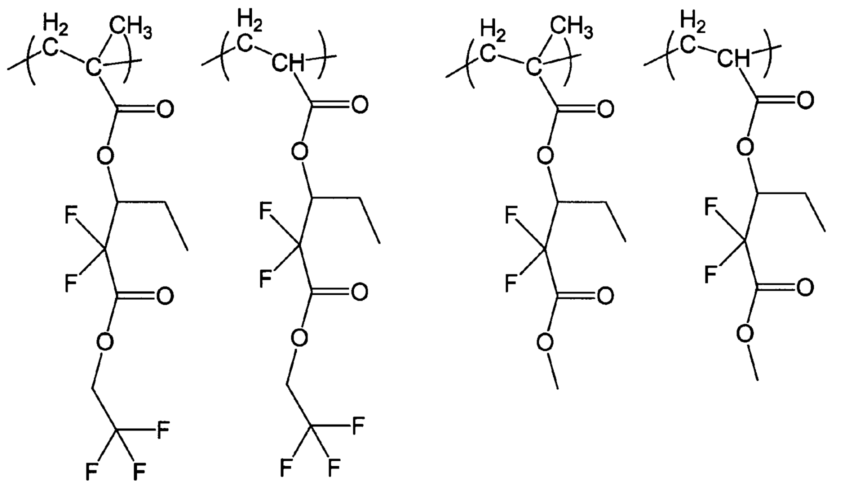
R^{q2}～R^{q3}におけるアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状又は環状のいずれでもよく、直鎖状又は分岐鎖状であることが好ましい。

直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基の場合、炭素数は１～５であることが好ましく、エチル基、メチル基がより好ましく、エチル基が特に好ましい。

環状のアルキル基の場合、炭素数は４～１５であることが好ましく、炭素数４～１２であることがさらに好ましく、炭素数５～１０であることが最も好ましい。具体的には、モノシクロアルカン；ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから１個以上の水素原子を除いた基などが例示できる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから１個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。なかでも、アダマンタンから１個以上の水素原子を除いた基が好ましい。

【０２９４】
R^{q2}～R^{q3}におけるフッ素化アルキル基は、アルキル基中の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されている基である。
当該フッ素化アルキル基において、フッ素原子で置換されていない状態のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状又は環状のいずれでもよく、上記「R^{q2}～R^{q3}におけるアルキル基」と同様のものが挙げられる。
【０２９５】
R^{q2}～R^{q3}は、互いに結合して環を形成していてもよく、R^{q2}、R^{q3}およびこれらが結合している炭素原子が構成する環としては、前記環状のアルキル基におけるモノシクロアルカン又はポリシクロアルカンから２個の水素原子を除いたものが例示でき、４～１０員環であることが好ましく、５～７員環であることがより好ましい。
【０２９６】
上記のなかでも、R^{q2}～R^{q3}は、水素原子またはアルキル基であることが好ましい。
【０２９７】
式（ｆ１－０２－１）または（ｆ１－０２－２）中、R^{q1}は、それぞれ独立に、フッ素原子又はフッ素化アルキル基である。
R^{q1}におけるフッ素化アルキル基において、フッ素原子で置換されていない状態のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状又は環状のいずれでもよい。
直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基の場合、炭素数は１～５であることが好ましく、炭素数が１～３であることがより好ましく、炭素数が１～２であることが特に好ましい。
フッ素化アルキル基においては、当該フッ素化アルキル基に含まれるフッ素原子および水素原子の合計数に対するフッ素原子の数の割合（フッ素化率（％））が、３０～１００％であることが好ましく、５０～１００％であることがより好ましい。該フッ素化率が高いほど、レジスト膜の疎水性が高まる。
【０２９８】
式（ｆ１－０２－１）中、R^{01}はフッ素原子を有する有機基であり、上記式（ｆ１－０）におけるR^{0}のなかでフッ素原子を含むものが挙げられる。
R^{01}としては、フッ素化炭化水素基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましい。具体的には、炭素数１～５のフッ素化アルキル基がさらに好ましく、$-CH_2-CF_3$、$-CH_2-CF_2-CF_3$、$-CH(CF_3)_2$、$-CH_2-CF_2-CF_2-CF_3$が特に好ましく、$-CH_2-CF_3$が最も好ましい。
【０２９９】
式（ｆ１－０２－２）中、R^{01}’はアルキル基である。
R^{01}’のアルキル基において、炭素数は１～１０が好ましく、炭素数１～８がより好ましく、炭素数は１～５が特に好ましい。具体的には、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられ、なかでもメチル基、エチル基が好ましい。
【０３００】
以下に、上記一般式（ｆ１－０２－１）、一般式（ｆ１－０２－２）で表される構成単位の具体例を示す。
【０３０１】

【化８６】



(f1−02−11)　(f1−02−12)　(f1−02−21)　(f1−02−22)

【０３０２】

（Ｆ１）成分中、一般式（ｆ１－０２）で表される構成単位の割合は、（Ｆ１）成分を構成する全構成単位の合計に対し、１０～１００モル％が好ましく、３０～１００モル％がより好ましく、４０～１００モル％がさらに好ましく、５０～１００モル％が特に好ましく、１００モル％であってもよい。

一般式（ｆ１－０２）で表される構成単位の割合が上記範囲の下限値以上であると、レジストパターンの形成において、レジスト膜表面の疎水性がより高くなる。また、リソグラフィー特性も良好なレジスト膜が得られる。

【０３０３】

（Ｆ１）成分において、構成単位（ｆ１）は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

【０３０４】

（その他の構成単位：構成単位（ｆ２））

（Ｆ）成分において、含フッ素高分子化合物（Ｆ１）は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記構成単位（ｆ１）以外の他の構成単位（以下「構成単位（ｆ２）」という。）を有していてもよい。

構成単位（ｆ２）としては、特に限定されないが、構成単位（ｆ１）を誘導する化合物と共重合可能な化合物から誘導される構成単位が好ましい。かかる構成単位（ｆ２）としては、たとえば、上述した（Ａ１）成分についての説明において例示した構成単位（ａ１）～（ａ４）等が挙げられ、構成単位（ａ１）が好適なものとして挙げられる。

【０３０５】

（Ｆ１）成分において、構成単位（ｆ２）は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

たとえば、構成単位（ｆ２）として構成単位（ａ１）を用いる場合、構成単位（ａ１）のなかでも、一般式（ａ１－１）又は（ａ１－３）で表される構成単位が好ましく、一般式（ａ１－１）で表される構成単位がより好ましく、一般式（ａ１－１－１６）～（ａ１－１－２３）または（ａ１－１－３２）～（ａ１－１－３３）で表される構成単位が特に好ましい。

（Ｆ１）成分中の構成単位（ａ１）の割合は、（Ｆ１）成分を構成する全構成単位の合計に対して、１～４０モル％が好ましく、５～３０モル％がより好ましい。

構成単位（ａ１）の割合が前記範囲とすることにより、撥水性がより向上し、また、他の構成単位とのバランスが良好となる。

【０３０６】

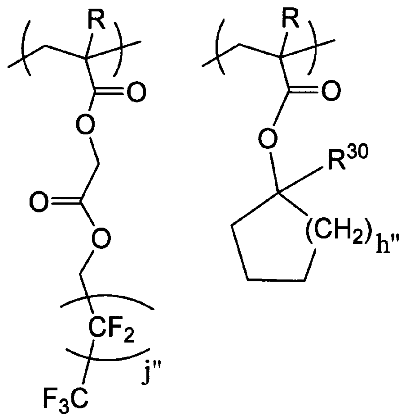
本発明において、（Ｆ）成分は、構成単位（ｆ１）を有する含フッ素高分子化合物（Ｆ１）を含むものである。

かかる含フッ素高分子化合物（Ｆ１）のなかで好適なものとしては、たとえば、構成単位（ｆ１）の繰返しからなる重合体（ホモポリマー）、構成単位（ｆ１）と構成単位（ｆ２）とからなる共重合体が挙げられる。

本発明において、（Ｆ１）成分としては、特に下記の様な構成単位を有するもの（含フッ素高分子化合物（Ｆ１－１）～（Ｆ１－４））が好ましい。

【０３０７】

【化８７】



（Ｆ１－１）

［式（Ｆ１－１）中、Ｒは水素原子、炭素数１～５のアルキル基又は炭素数１～５のハロゲン化アルキル基であり、複数のＲはそれぞれ同じであっても異なっていてもよい。ｊ”は１～３の整数であり、Ｒ^{30}は炭素数１～５のアルキル基であり、ｈ”は１～６の整数である。］

【０３０８】

式（Ｆ１－１）中、Ｒは、上記式（ｆ１－０）におけるＲと同じである。

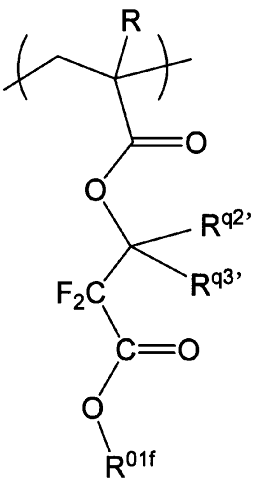
ｊ”は、１又は２が好ましく、１が最も好ましい。

Ｒ^{30}は、Ｒにおける低級アルキル基と同様であり、メチル基又はエチル基が特に好ましく、エチル基が最も好ましい。

ｈ”は、３又は４が好ましく、４が最も好ましい。

【０３０９】

【化８８】



（Ｆ１－２）

［式（Ｆ１－２）中、Ｒは水素原子、炭素数１～５のアルキル基又は炭素数１～５のハロゲン化アルキル基である。$R^{q2'}$～$R^{q3'}$はそれぞれ独立に水素原子又はアルキル基であり、R^{01f}はフッ素化アルキル基である。］

【０３１０】

式（Ｆ１－２）中、Ｒは、上記式（ｆ１－０）におけるＲと同じである。

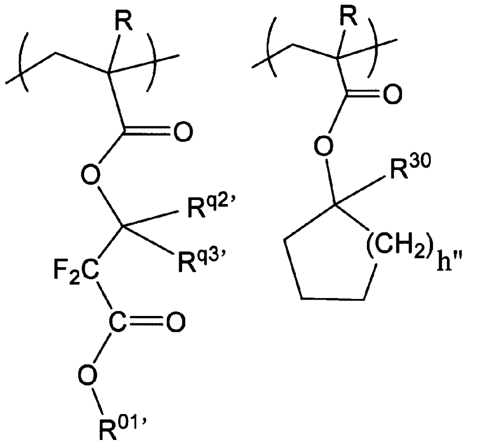
$R^{q2'}$～$R^{q3'}$におけるアルキル基は、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数１～５のアルキル基であることがより好ましく、エチル基、メチル基がさらに好ましく、エチル基が特に好ましい。

$R^{q2'}$～$R^{q3'}$は、一方が水素原子で、かつ、他方がアルキル基であることが特に好ましい。

R^{01f}におけるフッ素化アルキル基は、炭素数１～５のフッ素化アルキル基であることが好ましく、$-CH_2-CF_3$であることが最も好ましい。

【０３１１】

【化８９】



（Ｆ１－３）

［式（Ｆ１－３）中、Ｒは水素原子、炭素数１～５のアルキル基又は炭素数１～５のハロゲン化アルキル基であり、複数のＲはそれぞれ同じであっても異なっていてもよい。$R^{q2'}$～$R^{q3'}$はそれぞれ独立に水素原子又はアルキル基であり、$R^{01'}$はアルキル基である。R^{30}は炭素数１～５のアルキル基であり、ｈ”は１～６の整数である。］

【０３１２】

式（Ｆ１－３）中、Ｒは、上記式（ｆ１－０）におけるＲと同じである。

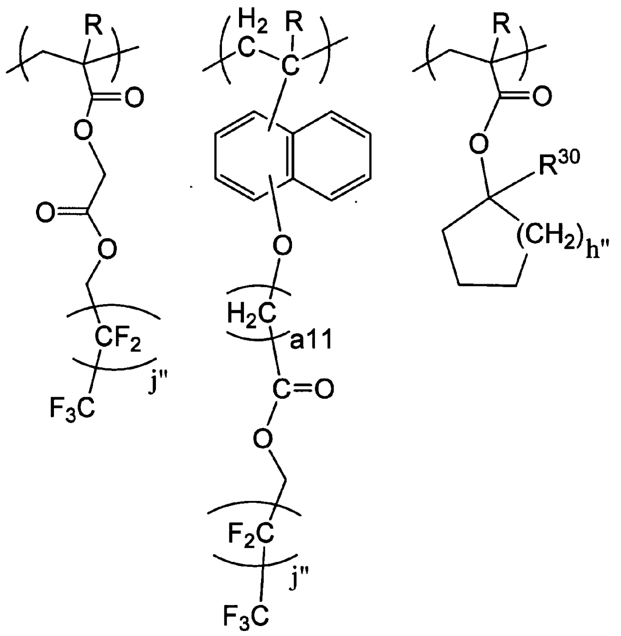
$R^{q2'}$～$R^{q3'}$は、それぞれ、前記式（Ｆ１－２）における$R^{q2'}$～$R^{q3'}$と同じである。

$R^{01'}$は、上記式（ｆ１－０２－２）における$R^{01'}$と同じであり、炭素数１～５のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましい。

R^{30}、ｈ”は、それぞれ、前記式（Ｆ１－１）におけるR^{30}、ｈ”と同じである。

【０３１３】

【化９０】



（Ｆ１－４）

［式（Ｆ１－４）中、Ｒは水素原子、炭素数１～５のアルキル基又は炭素数１～５のハロゲン化アルキル基であり、複数のＲはそれぞれ同じであっても異なっていてもよい。ｊ”は１～３の整数であり、複数のｊ”はそれぞれ同じであっても異なっていてもよい。R^{30}は炭素数１～５のアルキル基であり、ｈ”は１～６の整数である。ａ１１は１～５の整数である。］

【０３１４】

式（Ｆ１－４）中、Ｒは、上記式（ｆ１－０）におけるＲと同じである。

ｊ”、R^{30}、ｈ”は、それぞれ、前記式（Ｆ１－１）におけるｊ”、R^{30}、ｈ”と同じである。

ａ１１は、上記式（ｆ１－０１－２２）におけるａ１１と同じであり、１～３の整数が好ましく、１または2がより好ましい。

【０３１５】

（Ｆ１）成分は、所望とする構成単位を誘導するモノマーを、例えば、アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）、アゾビスイソ酪酸ジメチル等のラジカル重合開始剤を用いた公知のラジカル重合等により重合させることによって得ることができる。

【０３１６】

（Ｆ１）成分の質量平均分子量（Ｍｗ）（ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算基準）は、特に限定されるものではなく、２０００～１０００００が好ましく、３０００～１０００００がより好ましく、４０００～５００００がさらに好ましく、５０００～５００００が最も好ましい。この範囲の上限値以下であると、レジストとして用いるのに充分なレジスト溶剤への溶解性があり、この範囲の下限値以上であると、耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が良好である。

また、分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．０～５．０が好ましく、１．０～３．０がより好ましく、１．２～２．８が最も好ましい。

【０３１７】

（Ｆ）成分において、（Ｆ１）成分は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

本発明のポジ型レジスト組成物における（Ｆ）成分の含有量は、（Ａ）成分１００質量部に対し、０．１～５０質量部が好ましく、０．１～４０質量部がより好ましく、０．３～３０質量部が特に好ましく、０．５～１５質量部が最も好ましい。上記範囲の下限値以

上とすることで当該ポジ型レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜の疎水性が向上し、液浸露光用としても好適な疎水性を有するものとなり、上限値以下であると、リソグラフィー特性が向上する。

【０３１８】

かかる含フッ素樹脂成分は、液浸露光用のレジスト組成物の添加剤としても好適に用いることができる。

【０３１９】

＜（Ｄ）成分＞

本発明のポジ型レジスト組成物には、任意の成分として、含窒素有機化合物成分（Ｄ）（以下「（Ｄ）成分」という。）を配合させることができる。

この（Ｄ）成分は、酸拡散制御剤、すなわち露光により前記（Ｂ）成分から発生する酸をトラップするクエンチャーとして作用するものであれば特に限定されず、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いればよく、なかでも脂肪族アミン、特に第２級脂肪族アミンや第３級脂肪族アミンが好ましい。脂肪族アミンとは、１つ以上の脂肪族基を有するアミンであり、該脂肪族基は炭素数が１～１２であることが好ましい。

脂肪族アミンとしては、アンモニア$ＮＨ_3$の水素原子の少なくとも１つを、炭素数１２以下のアルキル基またはヒドロキシアルキル基で置換したアミン（アルキルアミンまたはアルキルアルコールアミン）又は環式アミンが挙げられる。

アルキルアミンおよびアルキルアルコールアミンの具体例としては、ｎ－ヘキシルアミン、ｎ－ヘプチルアミン、ｎ－オクチルアミン、ｎ－ノニルアミン、ｎ－デシルアミン等のモノアルキルアミン；ジエチルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン、ジ－ｎ－ヘプチルアミン、ジ－ｎ－オクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジアルキルアミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ－ｎ－プロピルアミン、トリ－ｎ－ブチルアミン、トリ－ｎ－ヘキシルアミン、トリ－ｎ－ペンチルアミン、トリ－ｎ－ヘプチルアミン、トリ－ｎ－オクチルアミン、トリ－ｎ－ノニルアミン、トリ－ｎ－デカニルアミン、トリ－ｎ－ドデシルアミン等のトリアルキルアミン；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ジ－ｎ－オクタノールアミン、トリ－ｎ－オクタノールアミン等のアルキルアルコールアミンが挙げられる。これらの中でも、炭素数５～１０のトリアルキルアミンがさらに好ましく、トリ－ｎ－ペンチルアミンが最も好ましい。

環式アミンとしては、たとえば、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環化合物が挙げられる。該複素環化合物としては、単環式のもの（脂肪族単環式アミン）であっても多環式のもの（脂肪族多環式アミン）であってもよい。

脂肪族単環式アミンとして、具体的には、ピペリジン、ピペラジン等が挙げられる。

脂肪族多環式アミンとしては、炭素数が６～１０のものが好ましく、具体的には、１，５－ジアザビシクロ［４．３．０］－５－ノネン、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］－７－ウンデセン、ヘキサメチレンテトラミン、１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン等が挙げられる。

【０３２０】

（Ｄ）成分は、単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明においては、（Ｄ）成分として、炭素数５～１０のトリアルキルアミンを用いることが好ましい。

（Ｄ）成分は、（Ａ）成分１００質量部に対して、通常０．０１～５．０質量部の範囲で用いられる。上記範囲とすることにより、レジストパターン形状、引き置き経時安定性等が向上する。

【０３２１】

＜任意成分＞

［（Ｅ）成分］

本発明のポジ型レジスト組成物には、感度劣化の防止や、レジストパターン形状、引き

置き経時安定性等の向上の目的で、任意の成分として、有機カルボン酸、ならびにリンのオキソ酸およびその誘導体からなる群から選択される少なくとも１種の化合物（Ｅ）（以下「（Ｅ）成分」という。）を含有させることができる。

有機カルボン酸としては、例えば、酢酸、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

リンのオキソ酸としては、リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸等が挙げられ、これらの中でも特にホスホン酸が好ましい。

リンのオキソ酸の誘導体としては、たとえば、上記オキソ酸の水素原子を炭化水素基で置換したエステル等が挙げられ、前記炭化水素基としては、炭素数１～５のアルキル基、炭素数６～１５のアリール基等が挙げられる。

リン酸の誘導体としては、リン酸ジ－ｎ－ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステル等のリン酸エステルなどが挙げられる。

ホスホン酸の誘導体としては、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸－ジ－ｎ－ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステル等のホスホン酸エステルなどが挙げられる。

ホスフィン酸の誘導体としては、フェニルホスフィン酸等のホスフィン酸エステルなどが挙げられる。

（Ｅ）成分は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

（Ｅ）成分としては、有機カルボン酸が好ましく、特にサリチル酸が好ましい。

（Ｅ）成分は、（Ａ）成分１００質量部当り０．０１～５．０質量部の割合で用いられる。

【０３２２】

本発明のポジ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤、染料などを適宜、添加含有させることができる。

【０３２３】

［（Ｓ）成分］

本発明のポジ型レジスト組成物は、材料を有機溶剤（以下「（Ｓ）成分」ということがある。）に溶解させて製造することができる。

（Ｓ）成分としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを１種または２種以上適宜選択して用いることができる。

例えば、γ－ブチロラクトン等のラクトン類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチル－ｎ－ペンチルケトン、メチルイソペンチルケトン、２－ヘプタノンなどのケトン類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールなどの多価アルコール類；エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、またはジプロピレングリコールモノアセテート等のエステル結合を有する化合物、前記多価アルコール類または前記エステル結合を有する化合物のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等のモノアルキルエーテルまたはモノフェニルエーテル等のエーテル結合を有する化合物等の多価アルコール類の誘導体［これらの中では、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）が好ましい］；ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル（ＥＬ）、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類；アニソール、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、メシチレン等の芳香族系有機溶剤などを挙げることがで

きる。
【０３２４】
　これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、２種以上の混合溶剤として用いてもよい。
　中でも、ＰＧＭＥＡ、ＰＧＭＥ、ＥＬ、γ－ブチロラクトンが好ましい。
　また、ＰＧＭＥＡと極性溶剤とを混合した混合溶媒も好ましい。その配合比（質量比）は、ＰＧＭＥＡと極性溶剤との相溶性等を考慮して適宜決定すればよいが、好ましくは１：９～９：１、より好ましくは２：８～８：２の範囲内とすることが好ましい。
　より具体的には、極性溶剤としてＥＬを配合する場合は、ＰＧＭＥＡ：ＥＬの質量比は、好ましくは１：９～９：１、より好ましくは２：８～８：２である。また、極性溶剤としてＰＧＭＥを配合する場合は、ＰＧＭＥＡ：ＰＧＭＥの質量比は、好ましくは１：９～９：１、より好ましくは２：８～８：２、さらに好ましくは３：７～７：３である。
　また、（Ｓ）成分として、その他には、ＰＧＭＥＡ及びＥＬの中から選ばれる少なくとも１種とγ－ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比が好ましくは７０：３０～９５：５とされる。
【０３２５】
　（Ｓ）成分の使用量は特に限定しないが、基板等に塗布可能な濃度で、塗布膜厚に応じて適宜設定されるものであるが、一般的にはレジスト組成物の固形分濃度が０．５～２０質量％、好ましくは１～１５質量％の範囲内となる様に用いられる。
【０３２６】
　レジスト材料の（Ｓ）成分への溶解は、たとえば、上記各成分を通常の方法で混合、撹拌するだけでも行うことができ、また、必要に応じてディゾルバー、ホモジナイザー、３本ロールミルなどの分散機を用い分散、混合させてもよい。また、混合した後で、さらにメッシュ、メンブレンフィルターなどを用いてろ過してもよい。
【０３２７】
≪レジストパターン形成方法≫
　本発明の第二の態様であるレジストパターン形成方法は、支持体上に、上記本発明のポジ型レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程および前記レジスト膜をアルカリ現像してレジストパターンを形成する工程を含む。
　本発明のレジストパターン形成方法は、例えば以下の様にして行うことができる。
　すなわち、まず支持体上に、前記本発明のポジ型レジスト組成物をスピンナーなどで塗布し、８０～１５０℃の温度条件下、プレベーク（ポストアプライベーク（ＰＡＢ））を４０～１２０秒間、好ましくは６０～９０秒間施し、これに例えばＡｒＦ露光装置、電子線描画装置、ＥＵＶ露光装置等の露光装置を用いて、マスクパターンを介した露光、またはマスクパターンを介さない電子線の直接照射による描画等により選択的に露光した後、８０～１５０℃の温度条件下、ＰＥＢ（露光後加熱）を４０～１２０秒間、好ましくは６０～９０秒間施す。次いでこれをアルカリ現像液、例えば０．１～１０質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＭＡＨ）水溶液を用いて現像処理し、好ましくは純水を用いて水リンスを行い、乾燥を行う。また、場合によっては、上記現像処理後にベーク処理（ポストベーク）を行ってもよい。このようにして、マスクパターンに忠実なレジストパターンを得ることができる。
【０３２８】
　支持体としては、特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、例えば、電子部品用の基板や、これに所定の配線パターンが形成されたもの等を例示することができる。より具体的には、シリコンウェーハ、銅、クロム、鉄、アルミニウム等の金属製の基板や、ガラス基板等が挙げられる。配線パターンの材料としては、例えば銅、アルミニウム、ニッケル、金等が使用可能である。
　また、支持体としては、上述のような基板上に、無機系および／または有機系の膜が設けられたものであってもよい。無機系の膜としては、無機反射防止膜（無機ＢＡＲＣ）が挙げられる。有機系の膜としては、有機反射防止膜（有機ＢＡＲＣ）や多層レジスト法における下層有機膜等の有機膜が挙げられる。

ここで、多層レジスト法とは、基板上に、少なくとも一層の有機膜（下層有機膜）と、少なくとも一層のレジスト膜（上層レジスト膜）とを設け、上層レジスト膜に形成したレジストパターンをマスクとして下層有機膜のパターニングを行う方法であり、高アスペクト比のパターンを形成できるとされている。すなわち、多層レジスト法によれば、下層有機膜により所要の厚みを確保できるため、レジスト膜を薄膜化でき、高アスペクト比の微細パターン形成が可能となる。

多層レジスト法には、基本的に、上層レジスト膜と、下層有機膜との二層構造とする方法（２層レジスト法）と、上層レジスト膜と下層有機膜との間に一層以上の中間層（金属薄膜等）を設けた三層以上の多層構造とする方法（３層レジスト法）とに分けられる。

【０３２９】

露光に用いる波長は、特に限定されず、ＡｒＦエキシマレーザー、ＫｒＦエキシマレーザー、$Ｆ_{２}$エキシマレーザー、ＥＵＶ（極紫外線）、ＶＵＶ（真空紫外線）、ＥＢ（電子線）、Ｘ線、軟Ｘ線等の放射線を用いて行うことができる。前記レジスト組成物は、ＫｒＦエキシマレーザー、ＡｒＦエキシマレーザー、ＥＢまたはＥＵＶに対して有効であり、特にＡｒＦエキシマレーザーに対して有効である。

【０３３０】

レジスト膜の露光方法は、空気や窒素等の不活性ガス中で行う通常の露光（ドライ露光）であってもよく、液浸露光（Ｌｉｑｕｉｄ　Ｉｍｍｅｒｓｉｏｎ　Ｌｉｔｈｏｇｒａｐｈｙ）であってもよい。

液浸露光は、予めレジスト膜と露光装置の最下位置のレンズ間を、空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する溶媒（液浸媒体）で満たし、その状態で露光（浸漬露光）を行う露光方法である。

液浸媒体としては、空気の屈折率よりも大きく、かつ露光されるレジスト膜の有する屈折率よりも小さい屈折率を有する溶媒が好ましい。かかる溶媒の屈折率としては、前記範囲内であれば特に制限されない。

空気の屈折率よりも大きく、かつ前記レジスト膜の屈折率よりも小さい屈折率を有する溶媒としては、例えば、水、フッ素系不活性液体、シリコン系溶剤、炭化水素系溶剤等が挙げられる。

フッ素系不活性液体の具体例としては、$C_{3}HCl_{2}F_{5}$、$C_{4}F_{9}OCH_{3}$、$C_{4}F_{9}OC_{2}H_{5}$、$C_{5}H_{3}F_{7}$等のフッ素系化合物を主成分とする液体等が挙げられ、沸点が７０～１８０℃のものが好ましく、８０～１６０℃のものがより好ましい。フッ素系不活性液体が上記範囲の沸点を有するものであると、露光終了後に、液浸に用いた媒体の除去を、簡便な方法で行えることから好ましい。

フッ素系不活性液体としては、特に、アルキル基の水素原子が全てフッ素原子で置換されたパーフロオロアルキル化合物が好ましい。パーフロオロアルキル化合物としては、具体的には、パーフルオロアルキルエーテル化合物やパーフルオロアルキルアミン化合物を挙げることができる。

さらに、具体的には、前記パーフルオロアルキルエーテル化合物としては、パーフルオロ（２－ブチル－テトラヒドロフラン）（沸点１０２℃）を挙げることができ、前記パーフルオロアルキルアミン化合物としては、パーフルオロトリブチルアミン（沸点１７４℃）を挙げることができる。

液浸媒体としては、コスト、安全性、環境問題、汎用性等の観点から、水が好ましく用いられる。

【０３３１】

本発明のレジストパターン形成方法は、二重露光法、ダブルパターニング法にも用いることが可能である。

【０３３２】

以上説明した、本発明のポジ型レジスト組成物及びレジストパターン形成方法によれば、膜表面の疎水性が高いレジスト膜を形成できる。

本発明のポジ型レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜には、上記一般式（ａ０

－１）で表される構成単位（ａ０）と構成単位（ａ１）とを有する高分子化合物（Ａ１）と、塩基解離性基を含有する構成単位（ｆ１）を有する含フッ素高分子化合物（Ｆ１）とが含まれる。

上述したように、（Ｆ１）成分はフッ素原子を含むため、含フッ素高分子化合物を含有しないポジ型レジスト組成物を用いた場合に比べて、本発明のポジ型レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜は、その疎水性が高い。

また、高分子化合物（Ａ１）は側鎖の末端に「$-SO_2-$を含む環式基」を持つ構成単位（ａ０）を有するため、（Ａ１）成分を含有しないポジ型レジスト組成物を用いた場合に比べて、本発明のポジ型レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜は、その疎水性が高くなり、特に、後述する後退角の値が大きくなる。これは、従来の高分子化合物に含まれる「ラクトン含有環式基」などに比べて、「$-SO_2-$を含む環式基」の疎水性が高いため、特に後退角の値の増加に寄与するものと考えられる。

【０３３３】

このように、本発明のポジ型レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜は、液浸露光において、従来よりも浸漬露光時における疎水性が高いことから、上記非特許文献１に記載されているようなスキャン式の液浸露光機を用いて浸漬露光を行う場合等に求められる水追随性に非常に優れており、高速スキャンスピード化を図ることができる。

【０３３４】

本発明のポジ型レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜は、（Ｆ１）成分及び（Ａ１）成分を用いることにより、従来のポジ型レジスト組成物を用いた場合と比較して、レジスト膜の疎水性が高まり、水に対する接触角、たとえば静的接触角（水平状態のレジスト膜上の水滴表面とレジスト膜表面とのなす角度）、動的接触角（レジスト膜を傾斜させていった際に水滴が転落しはじめたときの接触角。水滴の転落方向前方の端点における接触角（前進角）と、転落方向後方の端点における接触角（後退角）とがある。）、転落角（レジスト膜を傾斜させていった際に水滴が転落しはじめたときのレジスト膜の傾斜角度）が変化する。たとえばレジスト膜の疎水性が高いほど、静的接触角および動的接触角は大きくなり、一方、転落角は小さくなる。

【０３３５】

図１は、前進角（θ_1）、後退角（θ_2）及び転落角（θ_3）を説明する図である。

ここで、前進角は、図１に示すように、その上に液滴１が置かれた平面２を次第に傾けていった際に、当該液滴１が平面２上を移動（落下）し始めるときの当該液滴１の下端１ａにおける液滴表面と、平面２とがなす角度θ_1である。

また、このとき（当該液滴１が平面２上を移動（落下）し始めるとき）、当該液滴１の上端１ｂにおける液滴表面と、平面２とがなす角度θ_2が後退角であり、当該平面２の傾斜角度θ_3が転落角である。

【０３３６】

本明細書において、静的接触角、動的接触角および転落角は、例えば、以下の様にして測定することができる。

まず、シリコン基板上に、レジスト組成物溶液をスピンコートした後、所定の条件、例えば、１１０～１１５℃の温度条件で６０秒間加熱してレジスト膜を形成する。

次に、上記レジスト膜に対して、ＤＲＯＰ　ＭＡＳＴＥＲ－７００（製品名、協和界面科学社製）、ＡＵＴＯ　ＳＬＩＤＩＮＧ　ＡＮＧＬＥ：ＳＡ－３０ＤＭ（製品名、協和界面科学社製）、ＡＵＴＯ　ＤＩＳＰＥＮＳＥＲ：ＡＤ－３１（製品名、協和界面科学社製）等の市販の測定装置を用いて測定することができる。

【０３３７】

本発明のポジ型レジスト組成物は、当該ポジ型レジスト組成物を用いて得られるレジスト膜における後退角の測定値が７０度（°）以上であることが好ましく、７３°以上であることがより好ましく、７５°以上であることがさらに好ましい。後退角が大きくなるほどレジスト膜表面の疎水性に優れ、液浸露光において、高速スキャンスピード化をより図ることができる。また、物質溶出抑制効果が向上する。これら効果が得られる主な要因の

１つとしては、レジスト膜の疎水性との関連が考えられる。つまり、液浸媒体は水等の水性のものが用いられているため、疎水性が高いことにより、浸漬露光を行った後、液浸媒体を除去した際に速やかにレジスト膜表面から液浸媒体を除去できることが影響していると推測される。後退角の上限値の好ましい値は、特に限定されず、たとえば９０°以下である。

【０３３８】

同様の理由により、本発明のポジ型レジスト組成物は、当該ポジ型レジスト組成物を用いて得られるレジスト膜における露光および現像を行う前の静的接触角の測定値が８０～１００°であることが特に好ましい。

【０３３９】

また、本発明のポジ型レジスト組成物は、当該ポジ型レジスト組成物を用いて得られるレジスト膜における露光および現像を行う前の転落角の測定値が２５°以下であることが好ましく、２０°以下であることがより好ましい。転落角が上限値以下であると、浸漬露光時の物質溶出抑制効果が向上する。また、転落角の下限値の好ましい値は、特に限定されず、たとえば５°以上である。

【０３４０】

また、本発明のポジ型レジスト組成物は、当該ポジ型レジスト組成物を用いて得られるレジスト膜における露光および現像を行う前の前進角の測定値が８０～１００°であることが好ましく、８０～９０°であることがより好ましい。前進角が上記範囲であると、ディフェクトの発生リスクが低減する等、リソグラフィー特性が良好となる。

【０３４１】

上述の各種接触角の角度（静的接触角、動的接触角および転落角）の大きさは、ポジ型レジスト組成物の組成、たとえば（Ａ１）成分の種類、（Ａ）成分中の構成単位（ａ０）の割合、（Ｆ１）成分の種類、（Ｆ１）成分の配合量等を調整することにより制御できる。たとえば、（Ａ）成分中の構成単位（ａ０）の割合が高いほど、又は（Ｆ１）成分の配合量が多いほど、形成されるレジスト膜の疎水性が高まり、特に後退角が大きくなる。また、（Ｆ１）成分の配合量や、構成単位中のフッ素原子の含有量を調整することにより、特に、前進角を制御することができる（フッ素原子の含有量が少なければ、前進角も低くなる）。

【０３４２】

また、本発明のポジ型レジスト組成物を用いることにより、浸漬露光時のレジスト膜中からの物質溶出を抑制することができる。

すなわち、液浸露光は、上述したように、露光時に、従来は空気や窒素等の不活性ガスで満たされているレンズとウェーハ上のレジスト膜との間の部分を、空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する溶媒（液浸媒体）で満たした状態で露光（浸漬露光）を行う工程を有する方法である。液浸露光においては、レジスト膜と液浸溶媒とが接触すると、レジスト膜中の物質（（Ｂ）成分、（Ｄ）成分等）の液浸溶媒中への溶出（物質溶出）が生じる。物質溶出はレジスト層の変質、液浸溶媒の屈折率の変化等の現象を生じさせ、リソグラフィー特性を悪化させる。

この物質溶出の量はレジスト膜表面の特性（たとえば親水性・疎水性等）の影響を受ける。そのため、たとえばレジスト膜表面の疎水性が高まることによって、物質溶出が低減されると推測される。

本発明のポジ型レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜は、（Ｆ１）成分及び（Ａ１）成分を含むことから、これらの成分を含まない場合に比べて、露光および現像を行う前の疎水性が高い。したがって、本発明のポジ型レジスト組成物によれば、浸漬露光時の物質溶出を抑制できる。

物質溶出を抑制できることから、本発明のポジ型レジスト組成物を用いることにより、液浸露光において、レジスト膜の変質や、液浸溶媒の屈折率の変化を抑制することができる。液浸溶媒の屈折率の変動が抑制されること等により、形状等が良好なレジストパターンを形成することができる。また、露光装置のレンズの汚染を低減でき、そのため、これ

らに対する保護対策を行わなくてもよく、プロセスや露光装置の簡便化に貢献することができる。

【０３４３】

さらに、本発明のポジ型レジスト組成物は、塩基解離性基を有する構成単位（ｆ１）を有する（Ｆ１）成分を含有する。

本発明においては、当該構成単位（ｆ１）が例えば前記式（ｆ１－０）で表される構成単位である場合、前記式（ｆ１－０）における基「－Ｏ－R^0」が、塩基（アルカリ現像液）の作用で解離する基であってもよく；構成単位（ｆ１）が、塩基（アルカリ現像液）の作用により一般式（ｆ１－０）中のエステル結合「－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－」が分解（加水分解）して親水基「－Ｃ（＝Ｏ）－ＯＨ」を生成するものであってもよい。このようにすることで、（Ｆ１）成分は、アルカリ現像液に対して分解性を示すものとなる。

ここで、「アルカリ現像液に対して分解性を示す」とは、アルカリ現像液の作用により分解（好ましくは、２３℃において、２．３８質量％のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＭＡＨ）水溶液の作用で分解）し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大することを意味する。当該（Ｆ１）成分は、分解する前はアルカリ現像液に対して難溶性であり、アルカリ現像液の作用により分解すると、親水基であるカルボキシ基が生成し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する。

当該（Ｆ１）成分を含有する本発明のポジ型レジスト組成物によれば、レジストパターンの形成において、浸漬露光時などアルカリ現像液と接触する前には疎水性であって、アルカリ現像時には親水性となる特性を有するレジスト膜を形成できる。

このように、アルカリ現像時に親水性が高まるポジ型レジスト組成物を用いることにより、液浸露光におけるディフェクト（特に現像工程後の析出物によるディフェクト）を効果的に低減できる。この理由については、以下に説明する。

液浸露光プロセスにおいては、水等の浸漬媒体の影響を受けないようにするため、レジスト膜の疎水性を高めることが好ましい。

しかし、レジスト膜の疎水性が高いことは、現像工程後の析出物によるディフェクトの発生リスクを高める点で不利である。この理由は、析出物は親水性の現像液によって流されずにレジスト膜上に残ったものであり、析出物は疎水性であるため、レジスト膜の疎水性が高いほど、析出物がレジスト膜に付着しやすくなるからである。

かかる点から、レジスト膜が、浸漬露光時には疎水性であり、アルカリ現像時には親水性となるような性質が求められる。

ここで、本発明に係る（Ｆ１）成分は、上述のとおり、アルカリ現像液に対して分解性を示す性質を有することから、浸漬露光時などのアルカリ現像液と接触する前には疎水性であって、アルカリ現像時には親水性となる特性を有するレジスト膜を形成することができる。

以上より、本発明のポジ型レジスト組成物は、ディフェクト（特に現像工程後の析出物によるディフェクト）を効果的に低減でき、液浸露光プロセスにおいて有用性が高いといえる。

【０３４４】

また、（Ｆ１）成分においては、たとえば一般式（ｆ１－０）で表される構成単位を有する場合、比較的極性が高いカルボニルオキシ基（－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－）を有するため、レジスト組成物中において他の成分との相溶性が向上している。したがって、本発明のポジ型レジスト組成物は、経時安定性の向上が期待される。

【０３４５】

また、本発明のポジ型レジスト組成物により形成されたレジスト膜は、水により膨潤しにくいため、微細なレジストパターンを精度よく形成することができる。

さらに、本発明のポジ型レジスト組成物は、感度、解像性、エッチング耐性等のリソグラフィー特性も良好であり、液浸露光においてレジストとして使用した際に、実用上問題なくレジストパターンを形成できる。例えば、本発明のポジ型レジスト組成物を用いることにより、寸法６５ｎｍ以下の微細なレジストパターンを形成できる。

　このように、本発明のポジ型レジスト組成物は、リソグラフィー特性も良好で、液浸露光においてレジストとして使用した際に、実用上問題なくレジストパターンを形成できる。すなわち、本発明のポジ型レジスト組成物は、通常求められるリソグラフィー特性（感度、解像性、エッチング耐性等）が良好であることに加え、液浸露光においてレジスト材料に求められる特性（疎水性、物質溶出抑制能、水追随性等）にも優れている。したがって、本発明のポジ型レジスト組成物は、液浸露光用として好適である。

【実施例】

【０３４６】

　次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

　本実施例では、化学式（１）で表される単位を「化合物（１）」と記載し、他の式で表される化合物についても同様に記載する。

【０３４７】

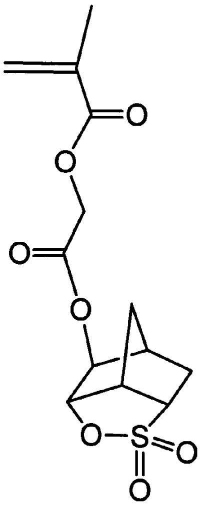
＜基材成分（Ａ）の合成＞

　本実施例において、基材成分（Ａ）として用いた高分子化合物は、下記化学式で表される化合物（１）～（１３）を用いて、以下に示すポリマー合成例によりそれぞれ合成した。

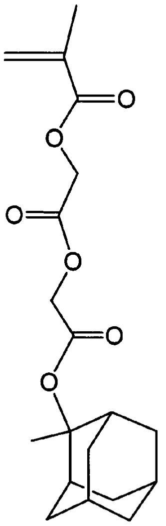
　当該ポリマー合成例で使用した化合物（１）、化合物（２）は、以下に示すモノマー合成例によりそれぞれ合成した。

【０３４８】

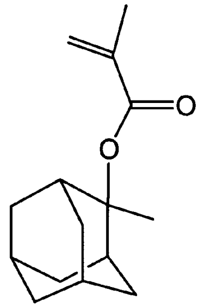
【化９１】



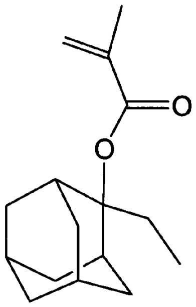
化合物（1）



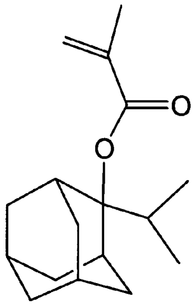
化合物（2）



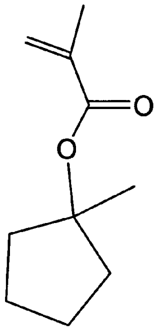
化合物（3）



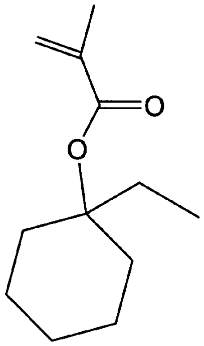
化合物（4）



化合物（5）



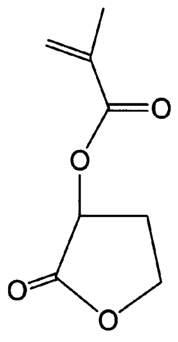
化合物（6）



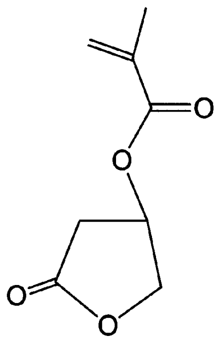
化合物（7）

【０３４９】

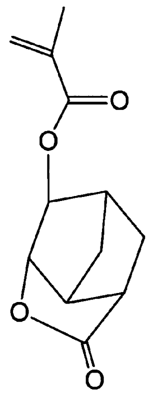
【化９２】



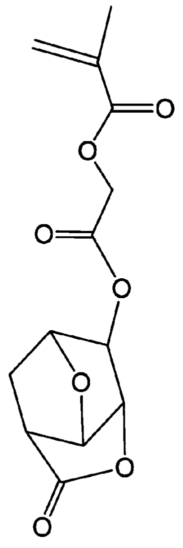
化合物（８）



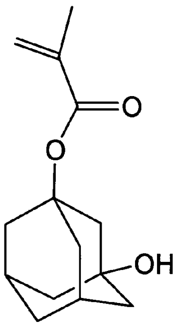
化合物（９）



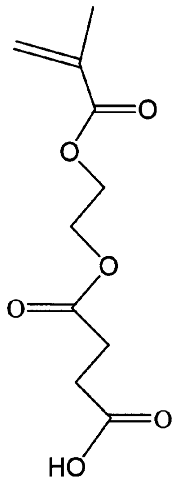
化合物（１０）



化合物（１１）



化合物（１２）



化合物（１３）

【０３５０】

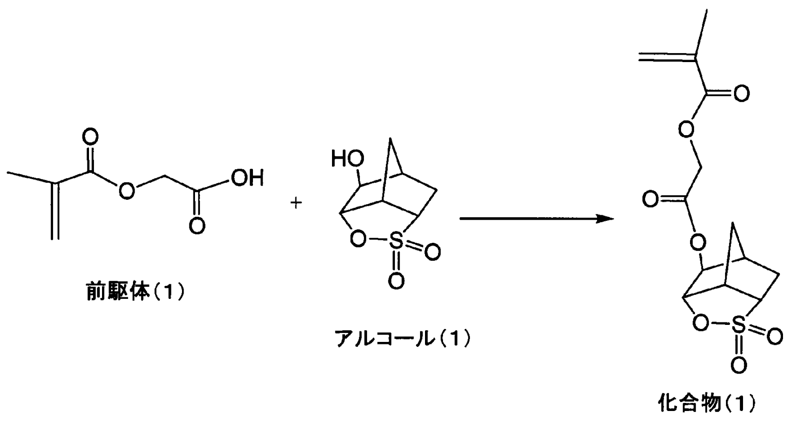
［モノマー合成例１：化合物（１）の合成］

５００ｍｌの３つ口フラスコに、窒素雰囲気下、アルコール（１）２０ｇ（１０５．１４ｍｍｏｌ）、エチルジイソプロピルアミノカルボジイミド（ＥＤＣＩ）塩酸塩３０．２３ｇ（１５７．７１ｍｍｏｌ）およびジメチルアミノピリジン（ＤＭＡＰ）０．６ｇ（５ｍｍｏｌ）のＴＨＦ溶液３００ｍｌを入れ、そこに、氷冷下（０℃）で前駆体（１）１６．６７ｇ（１１５．６６ｍｍｏｌ）を加えた後、室温で１２時間撹拌した。

薄層クロマトグラフィー（ＴＬＣ）にて原料の消失を確認後、５０ｍｌの水を加えて反応を停止した。反応溶媒を減圧濃縮し、酢酸エチルで３回抽出して得られた有機層を水、飽和炭酸水素ナトリウム、１Ｎ－ＨＣｌａｑの順で洗浄した。減圧下、溶媒留去して得られた生成物を乾燥させ、化合物（１）を得た。

【０３５１】

【化９３】



【０３５２】

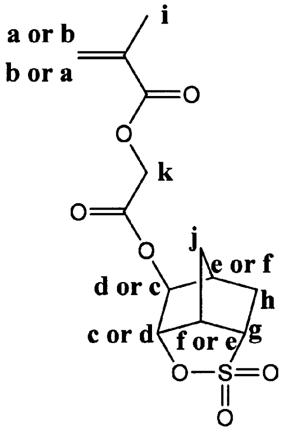
得られた化合物（１）の機器分析結果は、以下の通りであった。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$，４００ＭＨｚ）：δ（ｐｐｍ）＝６．２２（ｓ，１Ｈ，Ｈ^{a}），５．７０（ｓ，１Ｈ，Ｈ^{b}），４．７１－４．８５（ｍ，２Ｈ，Ｈ^{c,d}），４．６７（ｓ，２Ｈ，Ｈ^{k}），３．４０－３．６０（ｍ，２Ｈ，Ｈ^{e,f}），２．５８－２．７０（ｍ，１Ｈ，Ｈ^{g}），２．１１－２．２１（ｍ，２Ｈ，Ｈ^{h}），２．００（ｓ，３Ｈ，Ｈ^{i}），１．７６－２．０９（ｍ，２Ｈ，Ｈ^{j}）．

上記の結果から、化合物（１）が下記に示す構造を有することが確認できた。

【０３５３】

【化９４】



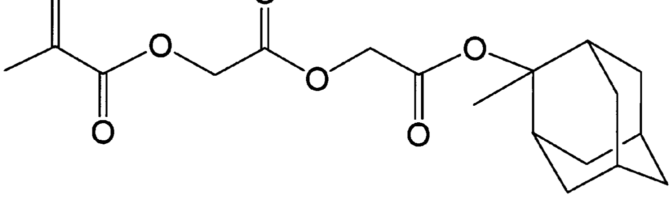
【０３５４】

［モノマー合成例２：化合物（２）の合成］

ｉ）２－（２－（２－メチル－２－アダマンチルオキシ）－２－オキソエトキシ）－２－オキソエタノールの合成

温度計、冷却管及び撹拌装置を備えた２Ｌの三口フラスコに、グリコール酸３７．６ｇ（４９４ｍｍｏｌ）、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）７００ｍＬ、炭酸カリウム８６．５ｇ（６２６ｍｍｏｌ）、およびヨウ化カリウム２８．３ｇ（１７０ｍｍｏｌ）を入れ、室温で３０分間撹拌した。その後、クロロ酢酸　２－メチル－２－アダマンチル１００ｇ（４１２ｍｍｏｌ）のジメチルホルムアミド３００ｍＬ溶液をゆっくりと加えた。そして、４０℃に昇温し、４時間撹拌した。反応終了後、ジエチルエーテル２０００ｍＬを加えてろ過し、得られた溶液を蒸留水５００ｍＬで３回洗浄した。トルエン（３００ｍＬ）・ヘプタン（２００ｍＬ）の混合溶液を用いて晶析を行い、無色固体として目的物７８ｇ（収率６７％、ＧＣ純度９９％）を得た。

【０３５５】
得られた目的物の機器分析結果は、以下の通りであった。
^{1}Ｈ－ＮＭＲ：１．５９（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝１２．５Ｈｚ），１．６４（ｓ，３Ｈ），１．７１～１．９９（ｍ，１０Ｈ），２．２９（ｍ，２Ｈ），２．６３（ｔ，１Ｈ，Ｊ＝５．２Ｈｚ），４．２９（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝５．２Ｈｚ），４．６７（ｓ，２Ｈ）。
^{13}Ｃ－ＮＭＲ：２２．３５，２６．５６，２７．２６，３２．９７，３４．５４，３６．２９，３８．０５，６０．５４，６１．５０，８９．８７，１６５．９７，１７２．８１。
ＧＣ－ＭＳ：２８２（Ｍ$^{+}$，０．０２％），１６５（０．０９％），１４９（４０％），１４８（１００％），１３３（２２％），１１７（２．５７％），８９（０．４０％）。
上記の結果より、得られた目的物が２－（２－（２－メチル－２－アダマンチルオキシ）－２－オキソエトキシ）－２－オキソエタノールであることが確認された。
【０３５６】
ｉｉ）２－（２－（２－メチル－２－アダマンチルオキシ）－２－オキソエトキシ）－２－オキソエチル　メタクリレート（化合物（２））の合成
温度計、冷却管及び撹拌装置を備えた２Ｌの三口フラスコに、２－（２－（２－メチル－２－アダマンチルオキシ）－２－オキソエトキシ）－２－オキソエタノール１６５ｇ（５８４ｍｍｏｌ）、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）２０００ｍＬ、トリエチルアミン１０５ｍＬ（７５４ｍｍｏｌ）、およびｐ－メトキシフェノール０．１６５ｇ（１０００ｐｐｍ）を入れて溶解させた。溶解後、氷浴下で、塩化メタクリロイル６２．７ｍＬ（６４８ｍｍｏｌ）をゆっくりと加え、室温に昇温し、３時間撹拌した。反応終了後、ジエチルエーテル１０００ｍＬを加え、蒸留水２００ｍＬで５回洗浄した。抽出液を濃縮し、無色液体として目的物１９８ｇ（収率９７％、ＧＣ純度９９％）を得た。
【０３５７】
得られた目的物の機器分析結果は、以下の通りであった。
^{1}Ｈ－ＮＭＲ：１．５８（ｄ，Ｊ＝１２．５Ｈｚ，２Ｈ），１．６３（ｓ，３Ｈ），１．７１～１．８９（ｍ，８Ｈ），１．９８（ｓ，３Ｈ），２．００（ｍ，２Ｈ），２．３０（ｍ，２Ｈ），４．６２（ｓ，２Ｈ），４．８０（ｓ，２Ｈ），５．６６（ｍ，１Ｈ），６．２３（ｍ，１Ｈ）。
^{13}Ｃ－ＮＭＲ：１８．０４，２２．１５，２６．４２，２７．１４，３２．８２，３４．３８，３６．１１，３７．９２，６０．４４，６１．２８，８９．４２，１２６．７９，１３５．１８，１６５．６１，１６６．３０，１６７．２０。
ＧＣ－ＭＳ：３５０（Ｍ＋，１．４％），２０６（０．１３％），１４９（４７％），１４８（１００％），１３３（２０％），６９（３７％）。
上記の結果より、得られた目的物が下記に示す構造を有する、２－（２－（２－メチル－２－アダマンチルオキシ）－２－オキソエトキシ）－２－オキソエチル　メタクリレート（化合物（２））であることが確認された。
【０３５８】
【化９５】


化合物（２）

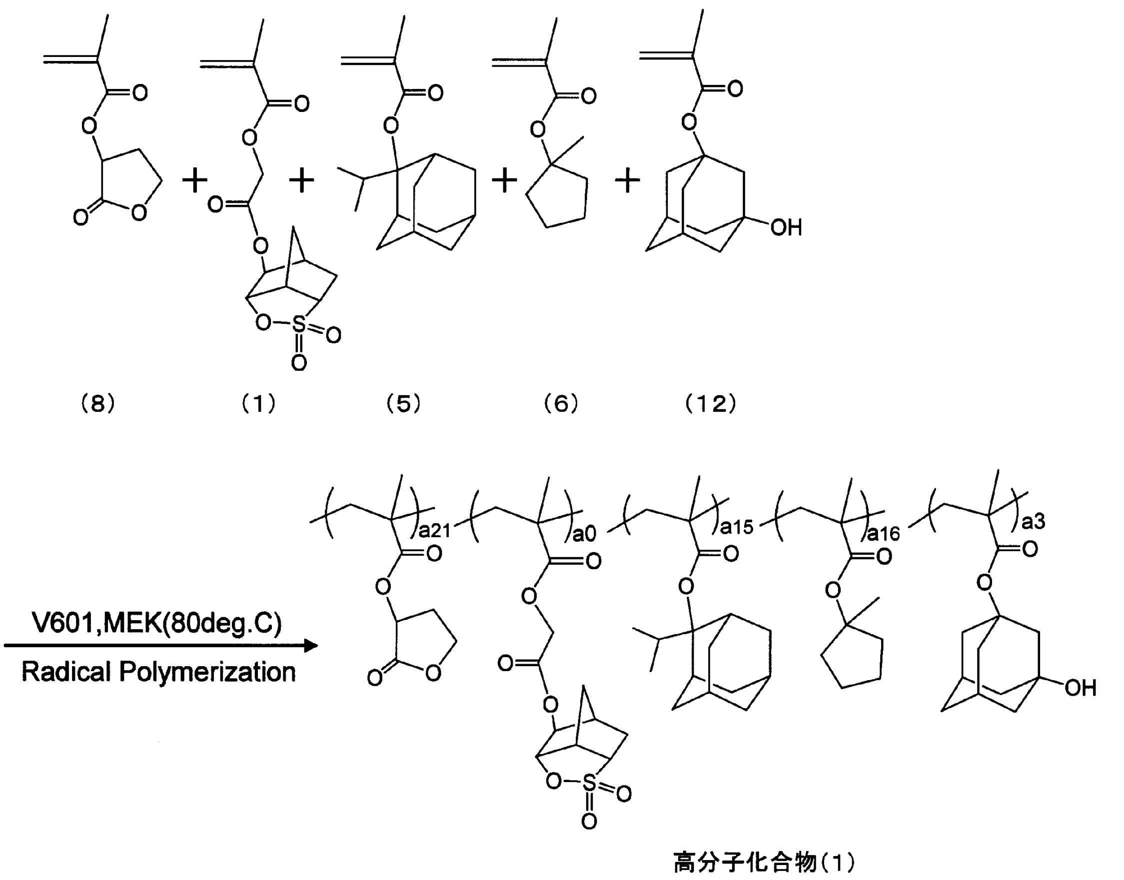
【０３５９】
［ポリマー合成例１：高分子化合物（１）の合成］

温度計、還流管を繋いだ３つ口フラスコに、１１．７７ｇ（６９．２３ｍｍｏｌ）の化合物（８）、１５．００ｇ（４７．４７ｍｍｏｌ）の化合物（１）、１６．５８ｇ（６３．２９ｍｍｏｌ）の化合物（５）、４．６５ｇ（２７．６９ｍｍｏｌ）の化合物（６）、３．２７ｇ（１３．８５ｍｍｏｌ）の化合物（１２）を、７６．９１ｇのメチルエチルケトン（ＭＥＫ）に溶解させた。この溶液に、重合開始剤としてアゾビスイソ酪酸ジメチル（Ｖ－６０１）を２２．１ｍｍｏｌ添加し溶解させた。これを窒素雰囲気下、３時間かけて、７８℃に加熱したＭＥＫ４２．７２ｇに滴下した。滴下終了後、反応液を４時間加熱攪拌し、その後、反応液を室温まで冷却した。得られた反応重合液を大量のノルマル（ｎ－）ヘプタンに滴下し、重合体を析出させる操作を行い、沈殿した白色粉体をろ別、ｎ－ヘプタン／イソプロピルアルコール混合溶媒にて洗浄、乾燥して、目的物である高分子化合物（１）を４１ｇ得た。

この高分子化合物（１）について、ＧＰＣ測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量（Ｍｗ）は７，９００であり、分子量分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．７８であった。また、カーボン１３核磁気共鳴スペクトル（６００ＭＨｚ＿^{13}Ｃ－ＮＭＲ）により求められた共重合組成比（構造式中の各構成単位の割合（モル比））は、ａ２１／ａ０／ａ１５／ａ１６／ａ３＝３５／２７／１８／１３／７であった。

【０３６０】

【化９６】



【０３６１】

［ポリマー合成例２～１６：高分子化合物（２）～（１６）の合成］

他の高分子化合物（２）～（１６）の合成は、上記ポリマー合成例１において、各高分子化合物の構成単位を誘導するモノマーを所定のモル比で用いた以外は、上記ポリマー合成例１と同様の方法により合成した。

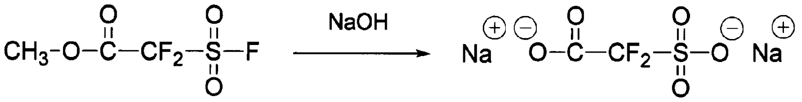
表１に、高分子化合物中の各モノマーから誘導される構成単位の割合（モル％）、各高

分子化合物の質量平均分子量（Ｍｗ）および分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）をそれぞれ示す。
　得られた高分子化合物の質量平均分子量（Ｍｗ）と分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法によるポリスチレン換算基準で求めた。
　また、共重合体中の各モノマーから誘導される構成単位の割合（モル％）は、カーボン１３核磁気共鳴スペクトル（６００ＭＨｚ＿^{13}Ｃ－ＮＭＲ）により算出した。
【０３６２】
【表１】

	各化合物から誘導される構成単位の割合（モル%）													Mw	Mw／Mn
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)		
高分子化合物(1)	27				18	13		35				7		7000	1.7
高分子化合物(2)	25.4			19.1		13.3		35.3				7.0		7500	1.7
高分子化合物(3)	40					25	25						10	7000	1.7
高分子化合物(4)	30					10	25					10	25	8000	1.7
高分子化合物(5)	15					10	25	25					25	7700	1.8
高分子化合物(6)	15					10	25	15				10	25	7800	1.7
高分子化合物(7)	39.2		39.3									21.5		13000	1.3
高分子化合物(8)	31.7	23.0			35.3							10.0		7700	1.7
高分子化合物(9)	25					25	25	15					10	7000	1.8
高分子化合物(10)			35					45				20		7100	1.5
高分子化合物(11)							40	40				20		10000	1.6
高分子化合物(12)			35						45			20		7000	1.7
高分子化合物(13)						25	25				30	10	10	6800	1.8
高分子化合物(14)						25	25	30				10	10	7200	1.7
高分子化合物(15)			39.4							39.7		20.9		7400	1.8
高分子化合物(16)		24.0			36.8			25.8				13.4		10000	1.4

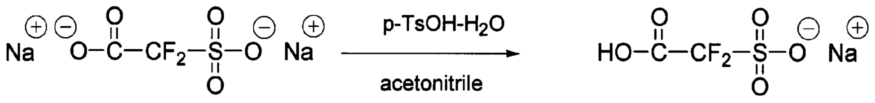
【０３６３】
＜酸発生剤成分（Ｂ）の合成＞
　本実施例において、酸発生剤成分（Ｂ）として用いた酸発生剤は、以下に示す合成例に

よりそれぞれ合成した。
【０３６４】
［合成例１７：酸発生剤（２）の合成］
（ｉ）化合物（ＩＶ）の合成
フルオロスルホニル（ジフルオロ）酢酸メチル１５０ｇ、純水３７５ｇに、氷浴中で１０℃以下に保ちつつ、３０％水酸化ナトリウム水溶液３４３．６ｇを滴下した。滴下後、１００℃で３時間還流し、冷却後、濃塩酸で中和した。得られた溶液をアセトン８８８８ｇに滴下し、析出物を濾過、乾燥することによって、白色固体として化合物（Ｉ）１８４．５ｇ（純度：８８．９％、収率：９５．５％）を得た。
【０３６５】
【化９７】



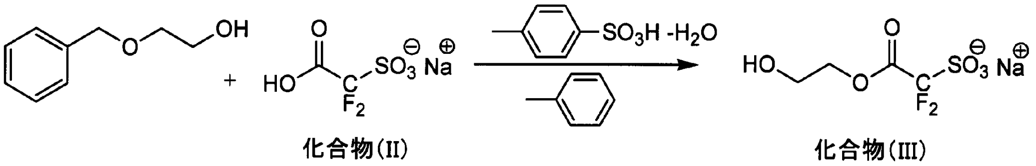
(I)

【０３６６】
次いで、化合物（Ｉ）５６．２ｇ、アセトニトリル５６２．２ｇを仕込み、ｐ－トルエンスルホン酸一水和物７７．４ｇを添加し、１１０℃で３時間還流した。その後、濾過し、濾液を濃縮し、乾燥した。得られた固体にｔ－ブチルメチルエーテル９００ｇを添加撹拌した。その後、濾過し、濾過物を乾燥することによって、白色固体として化合物（ＩＩ）２２．２ｇ（純度：９１．０％、収率：４４．９％）を得た。
【０３６７】
【化９８】



(I)　(II)

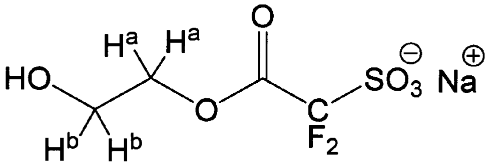
【０３６８】
次いで、化合物（ＩＩ）４．３４ｇ（純度：９４．１％）、２－ベンジルオキシエタノール３．１４ｇ、トルエン４３．４ｇを仕込み、ｐ－トルエンスルホン酸一水和物０．４７ｇを添加し、１０５℃で２０時間還流した。反応液を濾過し、濾物にヘキサン２０ｇを添加し、撹拌した。再度濾過し、濾物を乾燥することにより化合物（ＩＩＩ）を１．４１ｇ（収率：４３．１％）得た。
【０３６９】
【化９９】



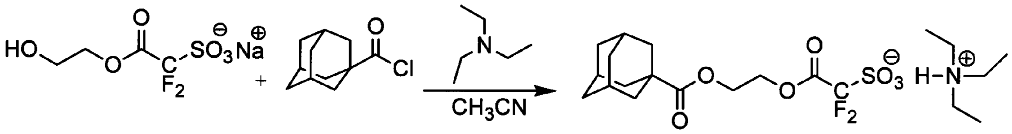
化合物(II)　化合物(III)

【０３７０】
得られた化合物（ＩＩＩ）について、ＮＭＲによる分析を行った。
^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６、４００ＭＨｚ）：δ（ｐｐｍ）＝４．７４－４．８３（ｔ，１Ｈ，ＯＨ）、４．１８－４．２２（ｔ，２Ｈ，Ｈ^{a}）、３．５９－３．６４（ｑ，２Ｈ，Ｈ^{b}）。
^{19}Ｆ－ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６、３７６ＭＨｚ）：δ（ｐｐｍ）＝－１０６．６。
上記の結果から、化合物（ＩＩＩ）が下記に示す構造を有することが確認できた。

【０３７１】
【化１００】

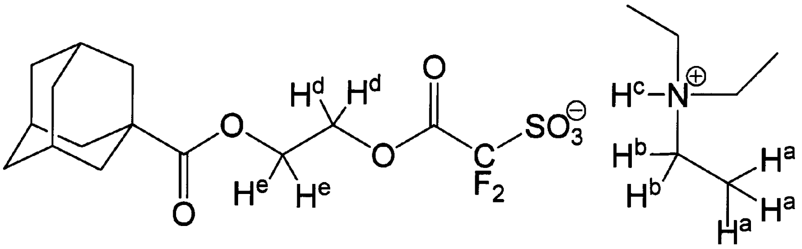


【０３７２】
次いで、化合物（ＩＩＩ）１．００ｇおよびアセトニトリル３．００ｇに対し、１－アダマンタンカルボニルクロライド０．８２ｇおよびトリエチルアミン０．３９７ｇを氷冷下滴下した。滴下終了後、室温で２０時間撹拌し、濾過した。ろ液を濃縮乾固し、ジクロロメタン３０ｇに溶解させ水洗を３回行った。有機層を濃縮乾燥することにより化合物（ＩＶ）を０．８２ｇ（収率：４１％）得た。
【０３７３】
【化１０１】



化合物(III)　　化合物(IV)

【０３７４】
得られた化合物（ＩＶ）について、ＮＭＲによる分析を行った。
^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６、４００ＭＨｚ）：δ（ｐｐｍ）＝８．８１（ｓ，１Ｈ，Ｈ^c）、４．３７－４．４４（ｔ，２Ｈ，Ｈ^d）、４．１７－４．２６（ｔ，２Ｈ，Ｈ^e）、３．０３－３．１５（ｑ，６Ｈ，Ｈ^b）、１．６１－１．９８（ｍ，１５Ｈ，Ａｄａｍａｎｔａｎｅ）、１．１０－１．２４（ｔ，９Ｈ，Ｈ^a）。
^{19}Ｆ－ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６、３７６ＭＨｚ）：δ（ｐｐｍ）＝－１０６．６１。
上記の結果から、化合物（ＩＶ）が下記に示す構造を有することが確認できた。
【０３７５】
【化１０２】



【０３７６】
（ｉｉ）酸発生剤（２）の合成
ジクロロメタン（２０ｇ）と水（２０ｇ）に、下記化合物（Ｖ）（２ｇ）を添加し、撹拌した。さらに、化合物（ＩＶ）（２．５４ｇ）を添加し、１時間撹拌した。反応液を分液した後、水（２０ｇ）で４回洗浄した。洗浄後、有機溶媒層を濃縮乾固することにより酸発生剤（２）２．３ｇを得た。
得られた酸発生剤（２）について、ＮＭＲによる分析を行った。

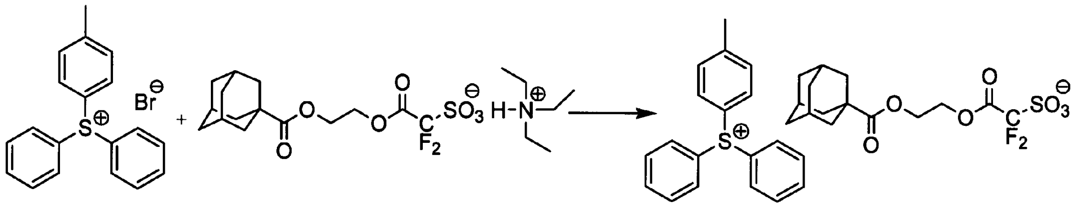
[1]H－NMR（DMSO－d6，400MHz）：δ（ppm）＝7．72－7．83（m，10H，Ar），7．72（s，2H，Ar），6．49－6．55（m，1H，Vinyl），4．37－4．44（t，2H，CH_2），4．20－4．23（d，1H，Vinyl），4．00－4．26（m，7H，，CH_2＋Vinyl），2．27（s，6H，CH_3），1．61－1．98（m，15H，Adamantane）

[19]F－NMR（DMSO－d6，376MHz）：δ（ppm）＝－106．61

上記の結果から、得られた酸発生剤（２）が、下記に示す構造を有することが確認できた。

【０３７７】

【化１０３】



化合物（Ｖ）　化合物（ＩＶ）　酸発生剤（２）

【０３７８】

［合成例１８：酸発生剤（５）の合成］

（ｉ）化合物（１－１）（１６．０ｇ）（和光純薬社製）および純水（１３１．７ｇ）を三口フラスコに添加し、そこへ塩酸（５．２０ｇ）を滴下した。１２時間、加熱還流を行った。水層をｔ－ブチルメチルエーテル（ＴＢＭＥ）（１３１．７ｇ）にて洗浄し、化合物（１－２）（１０．０ｇ）を得た。

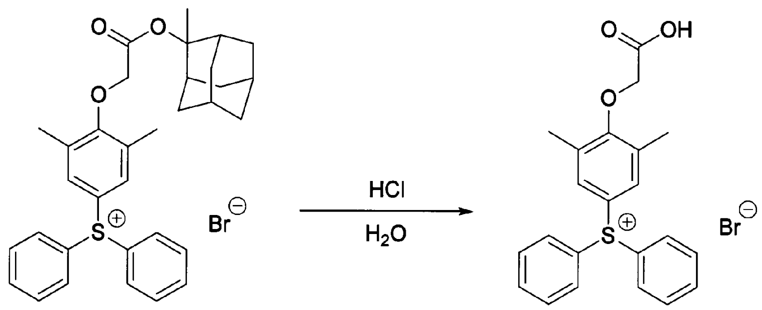
次に、該化合物（１－２）についてＮＭＲによる分析を行った。

[1]H－NMR（DMSO－d6，400MHz）：δ（ppm）＝2．30（d，6H，Ha），4．53（s，2H，Hb），7．59（s，2H，Ar），7．71－7．89（m，10H，Ar）。

上記の結果から、化合物（１－２）が下記に示す構造を有することが確認できた。

【０３７９】

【化１０４】



（１－１）　（１－２）

【０３８０】

（ｉｉ）化合物（１－２）（２０ｇ）に純水（４５．３ｇ）及びジクロロメタン（９０．５ｇ）を添加し、そこへノナフルオロブタンスルホン酸カリウム（１６．８ｇ）を加えて室温で１５時間攪拌した。その後、分液によりジクロロメタン層を取り出し、希塩酸（４５．３ｇ）にて２回洗浄を行った後、純水（４５．３ｇ）にて４回洗浄を行った。ジクロロメタン層を濃縮、乾固することにより、白色固体として化合物（２－１）（２６．４ｇ）を得た。

次に、該化合物（２－１）についてＮＭＲによる分析を行った。

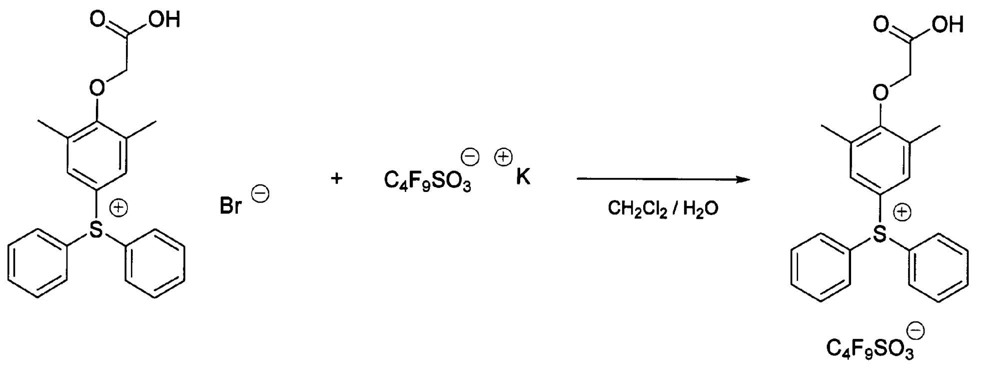
[1]Ｈ－ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６，４００ＭＨｚ）：δ（ｐｐｍ）＝２．３０（ｄ，６Ｈ，Ｈａ），４．３９（ｓ，２Ｈ，Ｈｂ），７．３２（ｓ，２Ｈ，Ａｒ），７．７０－７．８７（ｍ，１０Ｈ，Ａｒ）。

[19]Ｆ－ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６，３７６ＭＨｚ）：δ（ｐｐｍ）＝－１２３．７，－１１９．３，－１１２．４，－７８．６。

上記の結果から、化合物（２－１）が下記に示す構造を有することが確認できた。

【０３８１】

【化１０５】



（１－２）　（２－１）

【０３８２】

（ｉｉｉ）窒素雰囲気下、三口フラスコに化合物（２－１）(８．５４ｇ)及びＴＨＦ(４２．７ｇ)を加え完溶させた。そこへエチル－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピルカルボジイミド(４．８１ｇ)を添加し、室温にて１０分間撹拌した後、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノピリジン（０．３１ｇ）を添加し、３０時間反応を行った。反応終了後、ろ別した有機相を濃縮し、ジクロロメタン(４２．７ｇ)を加え完溶させた。ジクロロメタン相を水洗後、ジクロロメタンを減圧留去し、得られた油状物質を乾燥することによって酸発生剤（５）９．８０ｇを得た。

【０３８３】

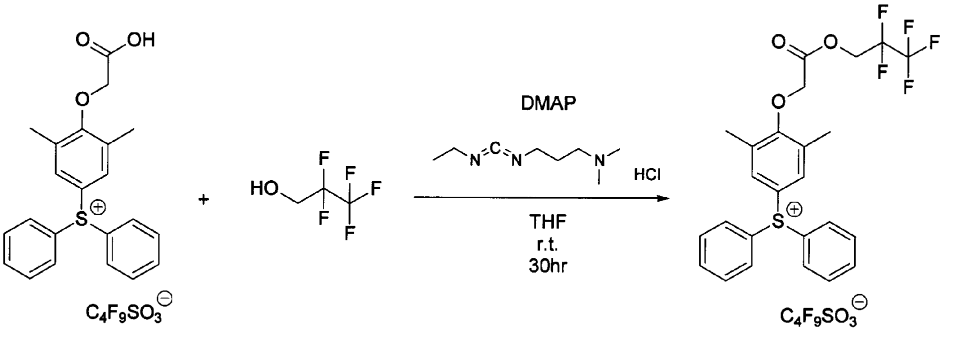
次に、得られた酸発生剤（５）についてＮＭＲによる分析を行った。

[1]Ｈ－ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６、４００ＭＨｚ）：δ（ｐｐｍ）＝ ７．７５－７．８７(ｍ，１０Ｈ，ＡｒＨ)，７．６３(ｓ，２Ｈ，ＡｒＨ)，４．９４(ｔ，２Ｈ，OCH_2CF_2)， ４．８４(ｓ，２Ｈ，OCH_2)， ２．３７(ｓ，６Ｈ，CH_3)[19]Ｆ－ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６、３７６ＭＨｚ）：δ（ｐｐｍ）＝－７７．８，－８０．４，－１１１．９，－１１８．５，－１１９．７，－１２３

上記分析の結果から、酸発生剤（５）が下記に示す構造を有することが確認できた。

【０３８４】

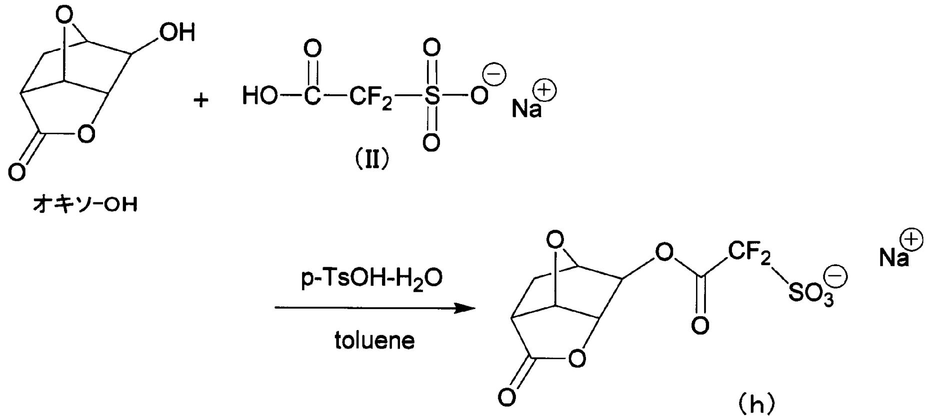
【化１０６】



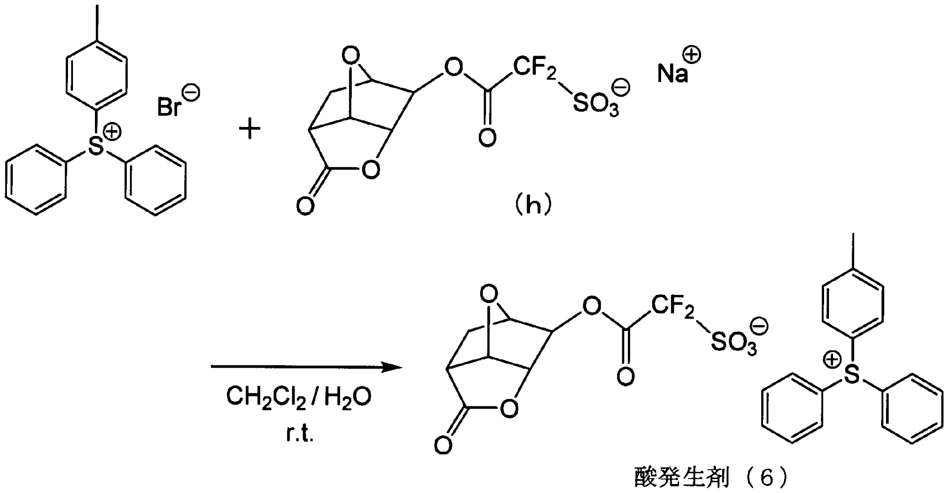
（２－１）　酸発生剤（５）

【０３８５】

［合成例１９：酸発生剤（６）の合成］
（ｉ）化合物（ｈ）の合成
前記の化合物（ＩＩ）５．００ｇ（純度：９３．７％）、オキソ－ＯＨ　３．６９ｇ、トルエン２５．００ｇを仕込み、ｐ－トルエンスルホン酸一水和物０．４１０ｇを添加し、１１０℃で２０時間還流した。その後、濾過し、残渣にメチルエチルケトン７９．５０ｇを添加撹拌した。その後、濾過し、濾過物をメタノール２３．８６ｇで２回洗浄し、得られた沈殿物を乾燥することによって、白色固体として化合物（ｈ）４．５５ｇ（収率：５５．８％）を得た。
【０３８６】
【化１０７】

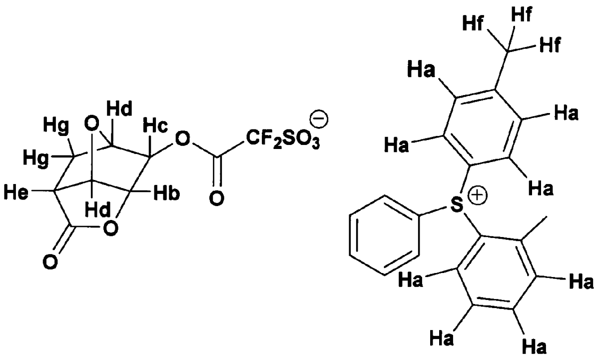


【０３８７】
（ｉｉ）次いで、化合物（ｈ）１．３６ｇを純水１３．６ｇに溶解させた。この溶液に、４－メチルトリフェニルスルホニウムブロミド０．５３ｇをジクロロメタン５．３０ｇに溶解させて添加し、室温にて３時間撹拌した後、有機相を分液して取り出した。さらに、有機相を純水１８．６ｇにて水洗いし、有機相を濃縮、乾燥することによって、無色粘性液体として酸発生剤（６）０．３５ｇ（収率：３５．７％）を得た。
【０３８８】
【化１０８】

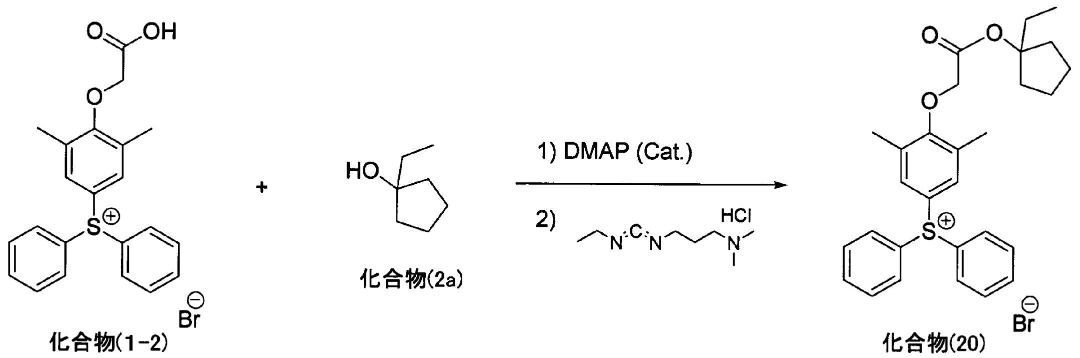


【０３８９】
得られた酸発生剤（６）について、^{1}Ｈ－ＮＭＲ及び^{19}Ｆ－ＮＭＲによる分析を行った。
^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６、４００ＭＨｚ）：δ（ｐｐｍ）＝７．８９～７．７７（ｍ，１５Ｈ，Ｈａ），５．４８（ｍ，１Ｈ，Ｈｂ），４．９８（ｓ，１Ｈ，Ｈｃ），４

．７３～４．５８（ｄ，２Ｈ，Ｈｄ），２．７１（ｍ，１Ｈ，Ｈｅ），２．５４（ｍ，３Ｈ，Ｈｆ），２．１４（ｍ，２Ｈ，Ｈｇ）．
^{19}Ｆ－ＮＭＲ（ＤＭＳＯ、３７６ ＭＨｚ）：δ（ｐｐｍ）＝－１０７．１(但し、ヘキサフルオロベンゼンのピークを－１６０ｐｐｍとした。)
上記の結果から、酸発生剤（６）が下記に示す構造を有することが確認できた。
【０３９０】
【化１０９】



【０３９１】
［合成例２０：酸発生剤（７）の合成］
窒素雰囲気下、三口フラスコに上記化合物（１－２）８．２ｇ及びジクロロメタン（８２ｇ）を添加し５℃以下に冷却した。そこへＮ，Ｎ－ジメチルアミノピリジン（０．４６ｇ）を添加し５℃以下で５分間撹拌した後、エチル-Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピルカルボジイミド（３．９ｇ）を添加した。その後１０分間撹拌した後、化合物（２ａ）４．３ｇを添加した、添加終了後室温まで昇温し、室温にて１５時間撹拌した後、希塩酸洗浄、純水にて水洗を繰り返した。その有機相をｎ－ヘキサン（１０００ｇ）へ滴下し、再沈することによって化合物（２０）を得た（５．０ｇ）。
【０３９２】
得られた化合物（２０）についてＮＭＲによる分析を行った結果を以下に示す。
^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６，４００ＭＨｚ）：δ（ｐｐｍ）＝７．７６－７．８２（ｍ，１０Ｈ，ＡｒＨ），７．５９（ｓ，２Ｈ，ＡｒＨ），４．５５（ｓ，２Ｈ，CH_2），２．２９（ｍ，６Ｈ，CH_3），１．９０－１．９３（ｍ，４Ｈ，$OCCH_2$＋ｃｙｃｌｏｐｅｎｔｙｌ），１．４８－１．７５（ｍ，６Ｈ，ｃｙｃｌｏｐｅｎｔｙｌ），０．７７－０．８１（ｔ，３Ｈ，CH_3）。
上記の結果から、化合物（２０）が下記に示す構造を有することが確認できた。
【０３９３】
【化１１０】



【０３９４】
次いで、化合物（２０）（２．２ｇ）、ジクロロメタン（１８．８ｇ）及び純水（７．

１ｇ）を混合し、そこへ下記式（７－０）で表される化合物 （２．５７ｇ）を添加し、室温で一晩撹拌した。その後、有機相を分液し、さらに有機相を純水（７．１ｇ）で４回洗浄した。その後、ジクロロメタンを減圧下で留去し、減圧乾燥することによって酸発生剤（７）（２．８ｇ）を得た。

【０３９５】

得られた酸発生剤（７）についてＮＭＲによる分析を行った結果を以下に示す。

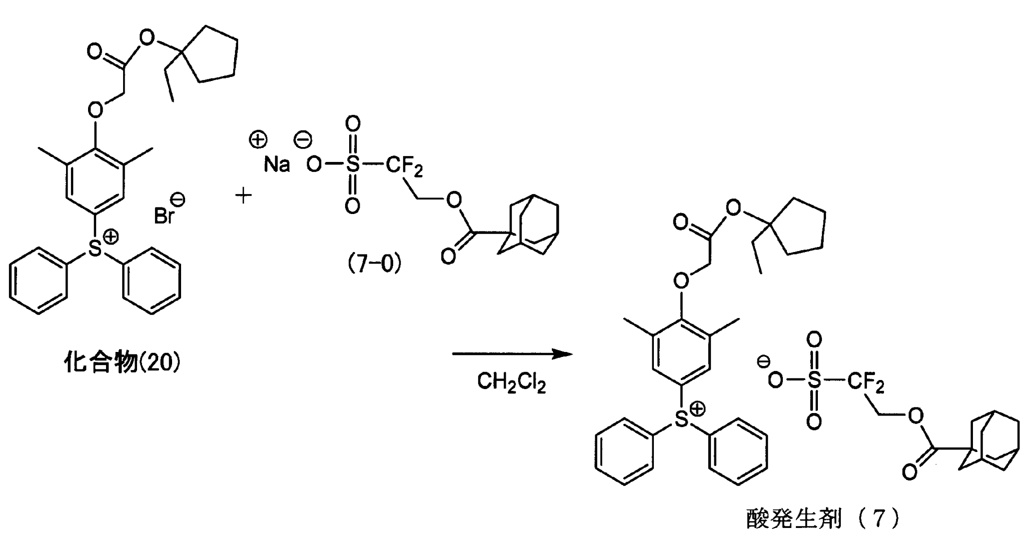
^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６，４００ＭＨｚ）：δ（ｐｐｍ）＝７．７６－７．８２（ｍ，１０Ｈ，ＡｒＨ），７．５９（ｓ，２Ｈ，ＡｒＨ），４．５５（ｍ，４ｈ、ＣＨ$_{2}$＋ＣＦ$_{2}$ＣＨ$_{2}$），２．２９（ｍ，６Ｈ，ＣＨ$_{3}$），１．９０－１．９３（ｍ，７Ｈ，ＯＣＣＨ$_{2}$＋ｃｙｃｌｏｐｅｎｔｙｌ＋ａｄａｍａｎｔａｎｅ），１．８２（ｍ，６Ｈ，ａｄａｍａｎｔａｎｅ），１．４８－１．７５（ｍ，１２Ｈ，ｃｙｃｌｏｐｅｎｔｙｌ＋ａｄａｍａｎｔａｎｅ）０．７７－０．８１（Ｔ，３Ｈ，ＣＨ$_{3}$）

^{19}Ｆ－ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６，３７６ＭＨｚ）：δ（ｐｐｍ）＝－１１１．２。

上記分析の結果から、酸発生剤（７）が下記に示す構造を有することが確認できた。

【０３９６】

【化１１１】



【０３９７】

<含フッ素化合物成分（Ｆ）の合成>

本実施例において、含フッ素化合物成分（Ｆ）として用いた含フッ素高分子化合物は、以下に示すポリマー合成例によりそれぞれ合成した。

【０３９８】

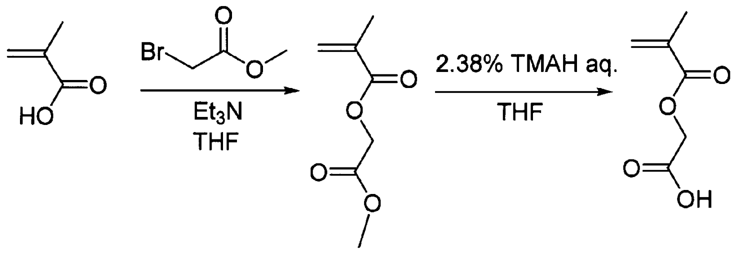
［ポリマー合成例２１：含フッ素高分子化合物（１）の合成］

（ｉ）化合物（２１）－２の合成

窒素雰囲気下０℃で、メタクリル酸３０ｇ（３４８ｍｍｏｌ）のＴＨＦ溶液３００ｍｌに、トリエチルアミン６１ｇ（６００ｍｍｏｌ）、ブロモ酢酸メチル６４ｇ（４１８ｍｍｏｌ）を加え、室温まで戻し、３時間撹拌した。薄層クロマトグラフィー（ＴＬＣ）にて原料の消失を確認後、反応液を減圧下溶媒留去した。得られた反応物に水を加え、酢酸エチルで３回抽出した。有機層を水で２回洗浄し、減圧下で溶媒を留去して、化合物（２１）－１を無色液体として４７ｇ得た（収率８５％）。

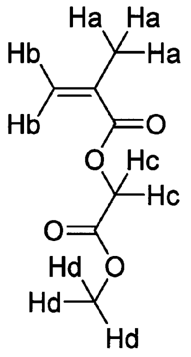
次に、窒素雰囲気下、０℃で、化合物（２１）－１の３０ｇ（１９０ｍｍｏｌ）を溶解したＴＨＦ溶液７００ ｍｌに、２．３８質量％ＴＭＡＨ水溶液７００ ｍｌを加え、室温で３時間撹拌した。薄層クロマトグラフィー（ＴＬＣ）にて原料の消失を確認後、減圧下でＴＨＦ溶媒を留去した。得られた反応水溶液に０℃下１０Ｎ塩酸５０ｍｌを加え、酸性に調整した後、酢酸エチルで３回抽出した。得られた有機層を水で２回洗浄し、減圧下で溶媒を留去して化合物（２１）－２を無色液体として２６ｇ得た（収率９５％）。

【０３９９】
【化１１２】

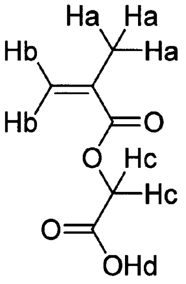


（２１）－１　　　　　（２１）－２

【０４００】
化合物（２１）－１、化合物（２１）－２についての［1］Ｈ－ＮＭＲをそれぞれ測定した。その結果を以下に示す。
【０４０１】
化合物（２１）－１のスペクトルデータ：
［1］Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）　６．２３（ｓ，１Ｈ，Ｈｂ），５．６７（ｄ，１Ｈ，Ｈｂ），４．１３（ｓ，２Ｈ，Ｈｃ），３．７８（ｓ，３Ｈ，Ｈｄ），２．００（ｓ，３Ｈ，Ｈａ）
化合物（２１）－２のスペクトルデータ：
［1］Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）　６．２３（ｓ，１Ｈ，Ｈｂ），５．６７（ｄ，１Ｈ，Ｈｂ），４．６９（ｓ，２Ｈ，Ｈｃ），２．００（ｓ，３Ｈ，Ｈａ）
【０４０２】
【化１１３】



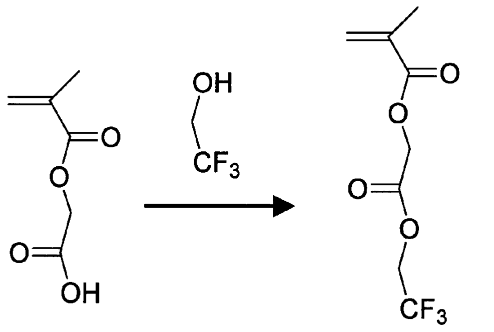
（２１）－１



（２１）－２

【０４０３】
（ｉｉ）化合物（２１）の合成
窒素雰囲気下０℃で、２，２，２－トリフルオロエタノール２３．４８ｇ（２３４．５ｍｍｏｌ）、エチルジイソプロピルアミノカルボジイミド（ＥＤＣＩ）塩酸塩５１．９ｇ（２７０．６ｍｍｏｌ）、ジメチルアミノピリジン（ＤＭＡＰ）０．１１ｇ（０．９ｍｍｏｌ）のＴＨＦ溶液２００ｍｌに、前記化合物化合物（２１）－２の２６ｇ（１８０．３９ｍｍｏｌ）を加え、室温まで戻し、３時間撹拌した。薄層クロマトグラフィー（ＴＬＣ）にて原料の消失を確認後、反応液を０℃に冷やし、水を加えて反応を停止した。酢酸エチルで３回抽出し得られた有機層を水で２回洗浄した。減圧下溶媒留去して得られた粗製生物をシリカゲルろ過（酢酸エチル）により精製し、化合物（２１）を無色液体として２５ｇ得た。
【０４０４】

【化１１４】



（２１）－２　　　（２１）

【０４０５】

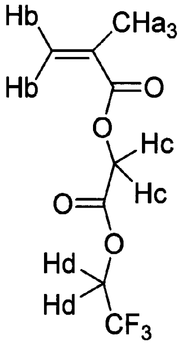
得られた化合物（２１）について、^{1}Ｈ－ＮＭＲを測定した。その結果を以下に示す。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$）６．２４（ｓ，１Ｈ，Ｈｂ），５．７０（ｓ，１Ｈ，Ｈｂ），４．８０（ｓ，２Ｈ，Ｈｃ），４．６０－４．５１（ｍ，２Ｈ，Ｈｄ），１．９９（ｓ，３Ｈ，Ｈａ）

上記の結果から、化合物（２１）が下記に示す構造を有することが確認できた。

【０４０６】

【化１１５】



【０４０７】

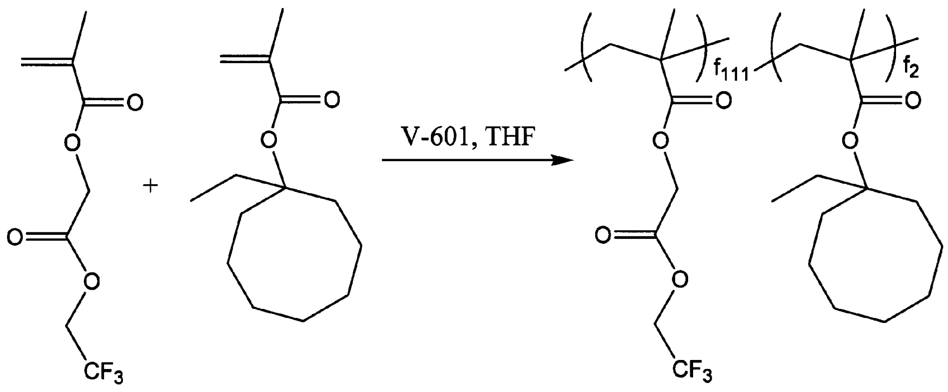
（ｉｉｉ）含フッ素高分子化合物（１）の合成

温度計、還流管を繋いだ３つ口フラスコに、２０．００ｇ（８８．４４ｍｍｏｌ）の化合物（２１）、６．６０ｇ（２９．４８ｍｍｏｌ）の化合物（２５）を３９．９０ｇのテトラヒドロフランを加えて溶解させた。この溶液に、重合開始剤としてアゾビスイソ酪酸ジメチル（Ｖ－６０１）を２３．５８ｍｍｏｌ添加し溶解させた。これを窒素雰囲気下、３時間かけて、６７℃に加熱したテトラヒドロフラン２２．１７ｇに滴下し、重合反応を行った。滴下終了後、反応液を４時間加熱撹拌し、その後、反応液を室温まで冷却した。得られた反応重合液を大量のｎ－ヘプタンに滴下し、重合体を析出させる操作を行い、沈殿した高分子化合物をろ別、洗浄、乾燥して、目的物である含フッ素高分子化合物（１）を１３ｇ得た。

この含フッ素高分子化合物（１）について、ＧＰＣ測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量（Ｍｗ）は１３，８００であり、分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．５０であった。また、カーボン１３核磁気共鳴スペクトル（６００ＭＨｚ^{13}Ｃ－ＮＭＲ）により求められた共重合組成比（構造式中の各構成単位の割合（モル比））は、f_{111}／f_{2}＝７７．６／２２．４であった。

【０４０８】

【化１１６】



（２１）　　（２５）　　含フッ素高分子化合物（１）

【０４０９】

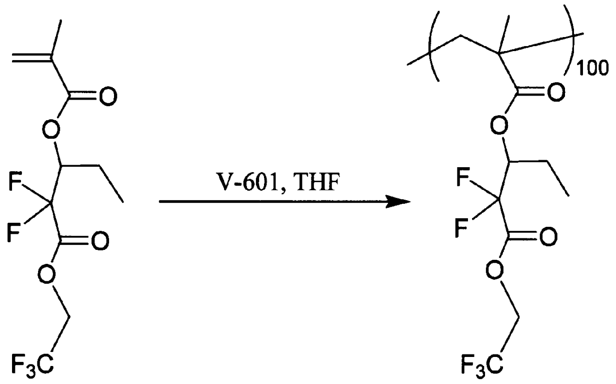
［ポリマー合成例２２：含フッ素高分子化合物（２）の合成］

温度計、還流管を繋いだ３つ口フラスコに、化合物（２２）１０．００ｇ（３２．８９ｍｍｏｌ）を入れて、メチルエチルケトン２３．３３ｇを加えて溶解させた。この溶液に、重合開始剤としてアゾビスイソ酪酸ジメチル（Ｖ－６０１）４．９ｍｍｏｌを添加し溶解させた。この反応液を、窒素雰囲気下にて、８０℃で５時間の加熱撹拌を行った後、室温まで冷却した。得られた反応重合液を減圧濃縮後、大量のｎ－ヘプタンに滴下し、重合体を析出させる操作を行い、沈殿した高分子化合物をろ別、洗浄、乾燥して、目的物である含フッ素高分子化合物（２）４．５ｇを得た。

この含フッ素高分子化合物（２）について、ＧＰＣ測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量（Ｍｗ）は７１００であり、分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．４３であった。

【０４１０】

【化１１７】



（２２）　　含フッ素高分子化合物（２）

【０４１１】

［ポリマー合成例２３：含フッ素高分子化合物（３）の合成］

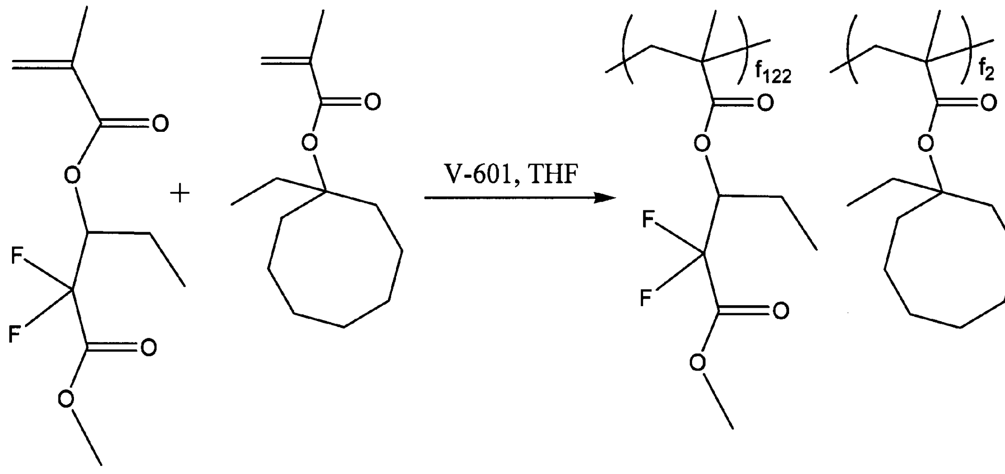
温度計、還流管を繋いだ３つ口フラスコに、１０．００ｇ（４２．３７ｍｍｏｌ）の化合物（２３）、２．８４ｇ（１２．６６ｍｍｏｌ）の化合物（２５）を１９．２６ｇのテトラヒドロフランを加えて溶解させた。この溶液に、重合開始剤としてアゾビスイソ酪酸ジメチル（Ｖ－６０１）を１．６ｍｍｏｌ添加し溶解させた。これを窒素雰囲気下、３時間かけて、７９℃に加熱したメチルエチルケトン１０．７０ｇに滴下し、重合反応を行った。滴下終了後、反応液を２時間加熱撹拌し、その後、反応液を室温まで冷却した。得られた反応重合液を大量のｎ－ヘプタンに滴下し、重合体を析出させる操作を行い、沈殿し

た高分子化合物をろ別、洗浄、乾燥して、目的物である含フッ素高分子化合物（３）を８．２ｇ得た。

この含フッ素高分子化合物（３）について、ＧＰＣ測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量（Ｍｗ）は１３４００であり、分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は2．０５であった。また、カーボン１３核磁気共鳴スペクトル（６００ＭＨｚ ^{13}Ｃ－ＮＭＲ）により求められた共重合組成比（構造式中の各構成単位の割合（モル比））は、f_{122}／f_{2}＝８／２であった。

【０４１２】

【化１１８】



（２３）　（２５）　含フッ素高分子化合物（３）

【０４１３】

［ポリマー合成例２４：含フッ素高分子化合物（４）の合成］

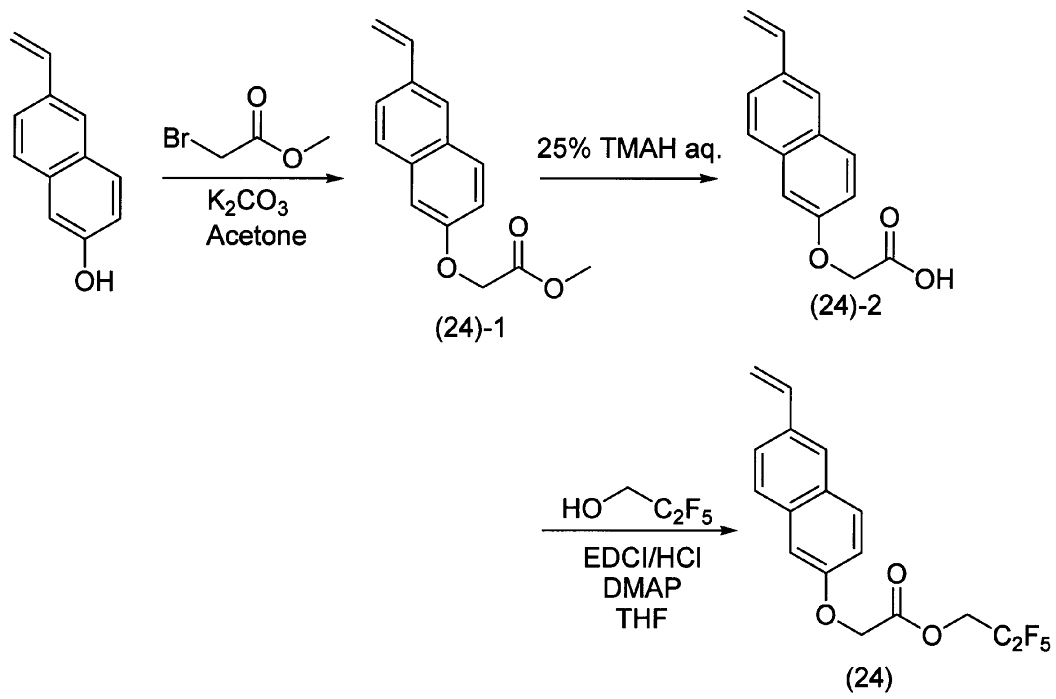
（ｉ）化合物（２４）の合成

窒素雰囲気下０℃で、２－ビニルナフトール４６ｇ（２６９ｍｍｏｌ）のアセトン溶液４５０ｍｌに、炭酸カリウム４５ｇ（３３３ ｍｍｏｌ）と、ブロモ酢酸メチル４５ｇ（２９６ ｍｍｏｌ）とを加え、室温まで戻し、３時間撹拌した。薄層クロマトグラフィー（ＴＬＣ）にて原料の消失を確認後、反応液をろ過し、得られたろ液を減圧下で溶媒を留去した。その後、水を加え、酢酸エチルで３回抽出した。得られた有機層を水で２回洗浄し、減圧下で溶媒を留去した。得られた粗製生物を再結晶（ｎ－ヘプタン－酢酸エチル）にて精製し、 化合物（２４）－１を無色固体として５４ｇ得た（収率８３％）。

次に、窒素雰囲気下０℃で、化合物（２４）－１　５４ｇ（２２２ ｍｍｏｌ） のＴＨＦ溶液４５０ｍｌに、２５質量％ＴＭＡＨ水溶液２００ ｍｌを加え、室温で３時間撹拌した。薄層クロマトグラフィー（ＴＬＣ）にて原料の消失を確認後、減圧下でＴＨＦ溶媒を留去した。０℃で、得られた反応水溶液に１０Ｎ塩酸５５ｍｌを加え、酸性に調整した後、酢酸エチルで３回抽出した。有機層を水で２回洗浄し、減圧下で溶媒を留去して化合物（２４）－２を無色固体として５０ｇ得た（収率９８％）。

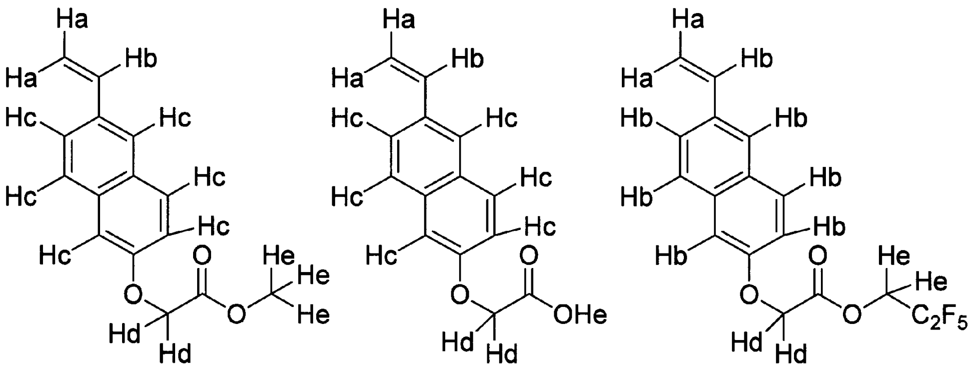
次に、窒素雰囲気下０℃で、２，２，３，３，３－ペンタフルオロ－１－プロパノール３３ｇ（２２２ｍｍｏｌ）、エチルジイソプロピルアミノカルボジイミド（ＥＤＣＩ）塩酸塩５１ｇ（２６６ｍｍｏｌ）、ジメチルアミノピリジン（ＤＭＡＰ）１ｇ（１１ｍｍｏｌ）のＴＨＦ溶液４００ ｍｌに、化合物（２４）－２を５０ｇ（２２２ｍｍｏｌ）を加え、室温まで戻し、３時間撹拌した。薄層クロマトグラフィー（ＴＬＣ）にて原料の消失を確認後、反応液を０℃に冷やし、水を加えて反応を停止した。その後、酢酸エチルで３回抽出し、有機層を水で２回洗浄した。減圧下で溶媒を留去して得られた粗製生物を再結晶（ヘプタン－酢酸エチル）にて精製し、化合物（２４）を無色固体として５９ｇ得た（収率７４％）。

【０４１４】
【化１１９】



【０４１５】
化合物（２４）－１、（２４）－２、（２４）についての[1]Ｈ－ＮＭＲをそれぞれ測定した。
その結果を以下に示す。
【０４１６】
化合物（２４）－１のスペクトルデータ
[1]Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）　７．７５－７．６０（ｍ，４Ｈ，Ｈｃ），７．２５－７．１０（ｍ，２Ｈ，Ｈｃ），６．８５（ｄｄ，１Ｈ，Ｈｂ），５．８０（ｄ，１Ｈ，Ｈａ），５．３０（ｄ，１Ｈ，Ｈａ），４．７５（ｓ，２Ｈ，Ｈｄ），３．８３（ｓ，３Ｈ，Ｈｅ）
【０４１７】
化合物（２４）－２のスペクトルデータ
[1]Ｈ－ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６）　１３．１５（ｂｒ，１Ｈ，Ｈｅ），７．９５－７．７５（ｍ，４Ｈ，Ｈｃ），７．３０－７．２０（ｍ，２Ｈ，Ｈｃ），６．８５（ｄｄ，１Ｈ，Ｈｂ），５．９０（ｄ，１Ｈ，Ｈａ），５．２５（ｄ，１Ｈ，Ｈａ），４．７５（ｓ，２Ｈ，Ｈｄ）
【０４１８】
化合物（２４）のスペクトルデータ
[1]Ｈ－ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６）　７．８６－７．６９（ｍ，４Ｈ，Ｈｃ），７．３２（ｄ，１Ｈ，Ｈｃ），７．２３（ｄｄ，１Ｈ，Ｈｃ），６．８６（ｄｄ，１Ｈ，Ｈｂ），５．９２（ｄ，１Ｈ，Ｈａ），５．３３（ｄ，１Ｈ，Ｈａ），５．１０（ｓ，２Ｈ，Ｈｄ），５．９７（ｔ，２Ｈ，Ｈｅ）
【０４１９】

【化１２０】



（２４）－１　　（２４）－２　　（２４）

【０４２０】

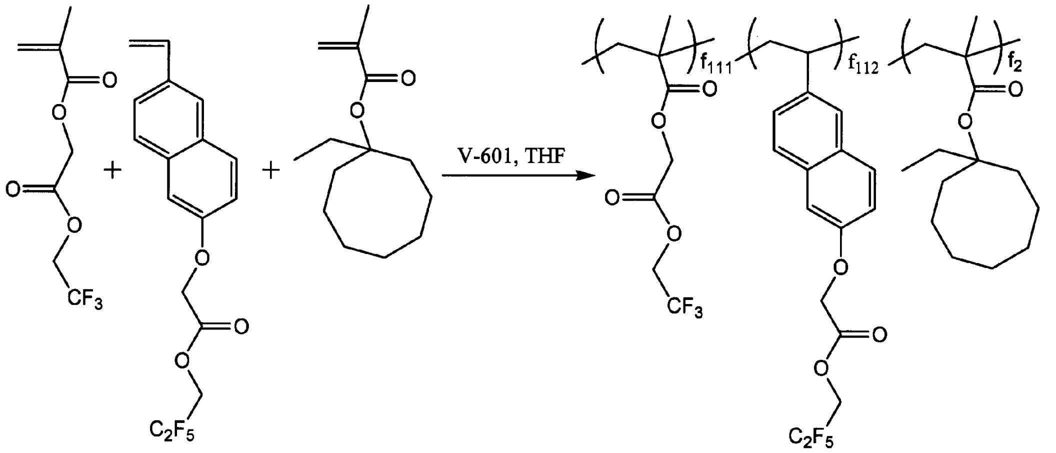
（ｉｉ）含フッ素高分子化合物（４）の合成

温度計、還流管を繋いだ３つ口フラスコに、４．９７ｇ（２２．０ｍｍｏｌ）の化合物（２１）と、６．８３ｇ（１９ｍｍｏｌ）の化合物（２４）と、４．９６ｇ（２２．１ｍｍｏｌ）の化合物（２５）とを、１１２．７ｇのテトラヒドロフランを加えて溶解させた。この溶液に、重合開始剤としてアゾビスイソ酪酸ジメチル（Ｖ－６０１）を３．１６ｍｍｏｌ添加し溶解させた。この反応液を、窒素雰囲気下にて、８０℃で６時間の加熱撹拌を行った後、室温まで冷却した。得られた反応重合液を減圧濃縮後、大量のｎ－ヘプタンもしくはｎ－ヘプタン、イソプロパノール混合溶液に滴下し、重合体を析出させる操作を行い、沈殿した高分子化合物をろ別、洗浄、乾燥して、目的物である含フッ素高分子化合物（４）を３．７ｇ得た。

この含フッ素高分子化合物（４）について、ＧＰＣ測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量（Ｍｗ）は１８９００であり、分子量分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．７３であった。また、カーボン１３核磁気共鳴スペクトル（６００ＭＨｚ ^{13}Ｃ－ＮＭＲ）により求められた共重合組成比（構造式中の各構成単位の割合（モル比））は、f_{111}／f_{112}／f_{2}＝４０／３５／２５であった。

【０４２１】

【化１２１】



（２１）　（２４）　（２５）　含フッ素高分子化合物（４）

【０４２２】

<ポジ型レジスト組成物の調製>

（実施例１～１５、比較例１～１３）

表２～４に示す各成分を混合して溶解することによりポジ型レジスト組成物を調製した

。なお、表２と表４中、「－」は未配合であることを示す。

【０４２３】

【表２】

	(A)成分		(B)成分		(F)成分	(D)成分	(E)成分	(S)成分	
比較例 1	(A)−1 [100]	−	(B)−1 [8.0]	−	(F)−1 [3.0]	(D)−1 [1.2]	(E)−1 [1.32]	(S)−1 [10]	(S)−2 [2400]
比較例 2	(A)−2 [15]	(A)−3 [85]	(B)−2 [6.7]	(B)−3 [2.6]	(F)−1 [3.0]	(D)−1 [0.60]	(E)−1 [0.80]	(S)−1 [10]	(S)−2 [2400]
実施例 1	(A)−4 [100]	−	(B)−4 [4.6]	(B)−5 [6.21]	(F)−1 [3.0]	(D)−1 [0.48]	(E)−1 [0.89]	(S)−1 [25]	(S)−2 [2400]
実施例 2	(A)−5 [100]	−	(B)−6 [7.5]	(B)−3 [2.6]	(F)−1 [3.0]	(D)−1 [0.42]	(E)−1 [0.67]	(S)−1 [10]	(S)−2 [2400]
実施例 3	(A)−6 [100]	−	(B)−2 [7.7]	−	(F)−1 [3.0]	(D)−1 [1.05]	(E)−1 [1.05]	(S)−1 [10]	(S)−2 [2400]
比較例 3	(A)−7 [100]	−	(B)−4 [4.0]	−	(F)−1 [3.0]	(D)−1 [0.60]	(E)−1 [0.60]	(S)−1 [10]	(S)−2 [2400]
実施例 4	(A)−8 [100]	−	(B)−4 [4.0]	−	(F)−1 [3.0]	(D)−1 [0.60]	(E)−1 [0.60]	(S)−1 [10]	(S)−2 [2400]
比較例 4	(A)−9 [100]	−	(B)−4 [5.0]	−	(F)−1 [3.0]	(D)−1 [0.75]	(E)−1 [0.75]	(S)−1 [10]	(S)−2 [2400]
実施例 5	(A)−10 [100]	−	(B)−7 [9.15]	−	(F)−1 [3.0]	(D)−1 [1.05]	(E)−1 [1.05]	(S)−1 [10]	(S)−2 [2400]
実施例 6	(A)−11 [100]	−	(B)−4 [5.0]	−	(F)−1 [3.0]	(D)−1 [0.75]	(E)−1 [0.75]	(S)−1 [10]	(S)−2 [2400]
実施例 7	(A)−8 [50]	(A)−9 [50]	(B)−4 [5.0]	−	(F)−1 [3.0]	(D)−1 [0.75]	(E)−1 [0.75]	(S)−1 [10]	(S)−2 [2400]
実施例 8	(A)−8 [75]	(A)−9 [25]	(B)−4 [5.0]	−	(F)−1 [3.0]	(D)−1 [0.75]	(E)−1 [0.75]	(S)−1 [10]	(S)−2 [2400]

【０４２４】

【表３】

	(A)成分	(B)成分	(F)成分	(D)成分	(E)成分	(S)成分
比較例 5	(A)−1 [100]	(B)−2 [10.0]	(F)−2 [3.0]	(D)−1 [1.2]	(E)−1 [1.32]	(S)−2 [2400]
比較例 6	(A)−12 [100]	(B)−2 [10.0]	(F)−2 [3.0]	(D)−1 [1.2]	(E)−1 [1.32]	(S)−2 [2400]
実施例 9	(A)−13 [100]	(B)−2 [10.0]	(F)−2 [3.0]	(D)−1 [1.2]	(E)−1 [1.32]	(S)−2 [2400]
比較例 7	(A)−14 [100]	(B)−2 [10.0]	(F)−2 [3.0]	(D)−1 [1.2]	(E)−1 [1.32]	(S)−2 [2400]
実施例 10	(A)−15 [100]	(B)−2 [10.0]	(F)−2 [3.0]	(D)−1 [1.2]	(E)−1 [1.32]	(S)−2 [2400]
比較例 8	(A)−1 [100]	(B)−2 [10.0]	(F)−3 [3.0]	(D)−1 [1.2]	(E)−1 [1.32]	(S)−2 [2400]
比較例 9	(A)−12 [100]	(B)−2 [10.0]	(F)−3 [3.0]	(D)−1 [1.2]	(E)−1 [1.32]	(S)−2 [2400]
実施例 11	(A)−13 [100]	(B)−2 [10.0]	(F)−3 [3.0]	(D)−1 [1.2]	(E)−1 [1.32]	(S)−2 [2400]
比較例 10	(A)−14 [100]	(B)−2 [10.0]	(F)−3 [3.0]	(D)−1 [1.2]	(E)−1 [1.32]	(S)−2 [2400]
実施例 12	(A)−15 [100]	(B)−2 [10.0]	(F)−3 [3.0]	(D)−1 [1.2]	(E)−1 [1.32]	(S)−2 [2400]

【０４２５】

【表４】

	(A)成分	(B)成分		(F)成分	(D)成分	(E)成分	(S)成分	
比較例 11	(A)−1 [100]	(B)−1 [8. 0]	−	(F)−1 [3. 0]	(D)−1 [1. 2]	(E)−1 [1. 32]	(S)−1 [10]	(S)−2 [2400]
実施例 13	(A)−13 [100]	(B)−1 [8. 0]	−	(F)−1 [3. 0]	(D)−1 [1. 2]	(E)−1 [1. 32]	(S)−1 [10]	(S)−2 [2400]
比較例 12	(A)−1 [100]	(B)−1 [8. 0]	−	(F)−4 [3. 0]	(D)−1 [1. 2]	(E)−1 [1. 32]	(S)−1 [10]	(S)−2 [2400]
実施例 14	(A)−13 [100]	(B)−1 [8. 0]	−	(F)−4 [3. 0]	(D)−1 [1. 2]	(E)−1 [1. 32]	(S)−1 [10]	(S)−2 [2400]
実施例 15	(A)−16 [100]	(B)−4 [5. 0]	−	(F)−4 [3. 0]	(D)−1 [0. 75]	(E)−1 [0. 75]	(S)−1 [10]	(S)−2 [2400]
比較例 13	(A)−1 [100]	(B)−4 [5. 0]	−	(F)−4 [3. 0]	(D)−1 [0. 75]	(E)−1 [0. 75]	(S)−1 [10]	(S)−2 [2400]

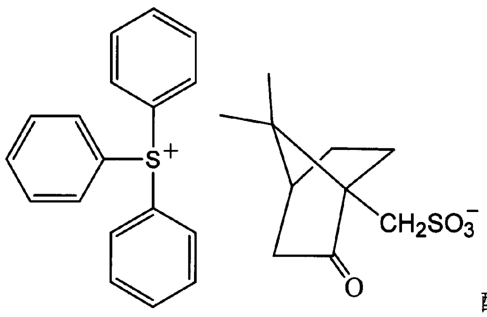
【０４２６】
表２～４中、各略号はそれぞれ以下のものを示し、［ ］内の数値は配合量（質量部）である。

（Ａ）－１：前記高分子化合物（１０）。
（Ａ）－２：前記高分子化合物（１１）。
（Ａ）－３：前記高分子化合物（１２）。
（Ａ）－４：前記高分子化合物（１）。
（Ａ）－５：前記高分子化合物（２）。
（Ａ）－６：前記高分子化合物（３）。
（Ａ）－７：前記高分子化合物（１３）。
（Ａ）－８：前記高分子化合物（４）。
（Ａ）－９：前記高分子化合物（１４）。
（Ａ）－１０：前記高分子化合物（５）。
（Ａ）－１１：前記高分子化合物（６）。
（Ａ）－１２：前記高分子化合物（１５）。
（Ａ）－１３：前記高分子化合物（７）。
（Ａ）－１４：前記高分子化合物（１６）。
（Ａ）－１５：前記高分子化合物（８）。
（Ａ）－１６：前記高分子化合物（９）。

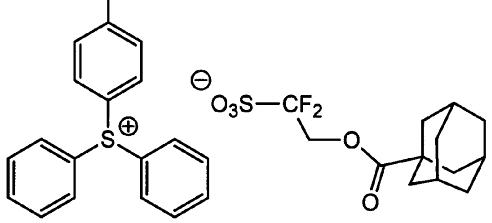
【０４２７】
（Ｂ）－１：（４－メチルフェニル）ジフェニルスルホニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート。
（Ｂ）－２：前記酸発生剤（２）。
（Ｂ）－３：下記化学式で表される酸発生剤（３）。
（Ｂ）－４：下記化学式で表される酸発生剤（４）。

【０４２８】

【化１２２】



酸発生剤（３）



酸発生剤（４）

【０４２９】
（Ｂ）－５：前記酸発生剤（５）。
（Ｂ）－６：前記酸発生剤（６）。
（Ｂ）－７：前記酸発生剤（７）。
【０４３０】
（Ｆ）－１：前記含フッ素高分子化合物（１）。
（Ｆ）－２：前記含フッ素高分子化合物（２）。
（Ｆ）－３：前記含フッ素高分子化合物（３）。
（Ｆ）－４：前記含フッ素高分子化合物（４）。
【０４３１】
（Ｄ）－１：トリ－ｎ－ペンチルアミン。
（Ｅ）－１：サリチル酸。
（Ｓ）－１：γ－ブチロラクトン。
（Ｓ）－２：ＰＧＭＥＡ／ＰＧＭＥ＝６／４（質量比）の混合溶剤。
【０４３２】
＜レジスト膜の疎水性の評価＞
得られたポジ型レジスト組成物を用いて、以下の手順で、露光前のレジスト膜表面の動的接触角（転落角、前進角、後退角）、静的接触角を測定することにより、レジスト膜の疎水性を評価した。
【０４３３】
［疎水性評価］
８インチシリコンウェーハ上に、得られたポジ型レジスト組成物を、それぞれ、スピンナーを用いて塗布し、ホットプレート上で１１０℃、６０秒間プレベークして、乾燥させることにより、膜厚１２０ｎｍのレジスト膜を形成した。
当該レジスト膜（露光前のレジスト膜）の表面に、水５０μＬを滴下し、ＤＲＯＰ ＭＡＳＴＥＲ－７００（製品名、協和界面科学株式会社製）を用いて各接触角の測定を行った。その結果を表５～７に示す。なお、表７中、「－」は未測定であることを示す。
【０４３４】

【表５】

	静的接触角（°）	転落角（°）	前進角（°）	後退角（°）
比較例1	89.1	19.0	93.0	71.9
比較例2	87.8	18.5	93.8	73.8
実施例1	87.6	18.0	93.2	75.2
実施例2	88.1	19.0	94.4	75.2
実施例3	88.7	19.0	95.1	75.0
比較例3	87.9	20.0	91.5	70.6
実施例4	88.2	19.0	93.4	75.1
比較例4	89.5	16.5	94.0	72.1
実施例5	88.0	18.0	93.5	77.2
実施例6	88.9	17.0	95.0	77.1
実施例7	89.3	16.5	94.6	76.8
実施例8	89.3	17.0	93.5	75.8

【０４３５】
表５の結果から、実施例１～８のポジ型レジスト組成物を用いて形成されたレジスト膜は、比較例１～４のポジ型レジスト組成物を用いて形成されたレジスト膜に比べて、露光前の後退角が大きくなることが確認できた。

【０４３６】
【表６】

	静的接触角（°）	転落角（°）	前進角（°）	後退角（°）
比較例5	92.2	13.0	96.3	81.5
比較例6	92.0	15.0	93.8	78.9
実施例9	92.3	10.5	95.8	83.8
比較例7	92.2	12.5	94.1	81.1
実施例10	93.3	12.0	94.5	82.5
比較例8	81.2	12.0	84.3	73.1
比較例9	79.5	13.0	84.8	71.3
実施例11	83.2	9.5	85.0	76.9
比較例10	82.1	11.0	85.5	74.5
実施例12	81.5	10.5	85.3	76.5

【０４３７】
表６の結果から、実施例９と比較例５～６との対比、実施例１０と比較例７との対比、実施例１１と比較例８～９との対比、および実施例１２と比較例１０との対比において、いずれも、実施例のポジ型レジスト組成物を用いて形成されたレジスト膜は、比較例のポジ型レジスト組成物を用いて形成されたレジスト膜に比べて、露光前の後退角が大きくなることが確認できた。また、転落角が小さくなることも確認できた。

【０４３８】
また、たとえば、実施例９と実施例１１との対比、実施例１０と実施例１２との対比において、いずれも、（Ｆ）成分中のフッ素原子の量の多い方が、前進角の値が大きくなっていることが分かる。このことから、前進角の値を決める要因としては、（Ｆ）成分による寄与が高いことが確認できる。

後退角についても、フッ素原子の量の多い（Ｆ）成分を用いた方が、高い角度となっているものの、前進角における変化量よりは小さく、含フッ素高分子化合物と、（Ａ）成分として用いた高分子化合物との組合せの違いによる角度の変化は、（Ｆ）成分中のフッ素原子の量の違いによる角度の変化よりも大きいことが分かる。

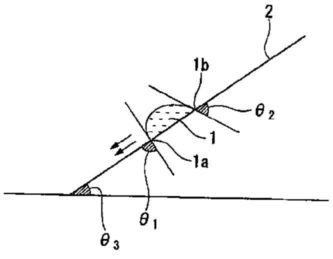
このことから、後退角が大きくなる要因としては、含フッ素高分子化合物と高分子化合物（Ａ１）との組合せによる寄与が高いことが確認できる。

これらのことから、本発明によれば、（Ｆ１）成分と高分子化合物（Ａ１）とを組み合わせることで、後退角の値を増加させてスキャン式露光機における良好な水追従性を保持することができる。また、（Ｆ）成分として本発明に係る含フッ素高分子化合物（Ｆ１）を選択することで、前進角の値を調整することができる。前進角の値は、液浸リソグラフィーにおけるディフェクトの発生リスクと関係があると考えられていることから、前進角の値を好ましい範囲内に調整できることは、液浸露光プロセスにおいて有用である。
【０４３９】
【表７】

	静的接触角（°）	転落角（°）	前進角（°）	後退角（°）
比較例11	－	－	－	71.9
実施例13	－	－	－	74.8
比較例12	－	－	－	78.6
実施例14	－	－	－	80.1
実施例15	90.5	14.0	94.0	79.0
比較例13	90.0	15.0	96.5	78.5

【０４４０】
表７の結果から、実施例１３と比較例１１との対比、実施例１４と比較例１２、および実施例１５と比較例１３との対比において、いずれも、実施例のポジ型レジスト組成物を用いて形成されたレジスト膜は、比較例のポジ型レジスト組成物を用いて形成されたレジスト膜に比べて、露光前の後退角が大きくなることが確認できた。
【０４４１】
表５～７の結果から、本発明によれば、膜表面の疎水性が高いレジスト膜を形成できることが確認できた。
【符号の説明】
【０４４２】
１…液滴　１ａ…下端　１ｂ…上端　２…平面　θ_1…前進角　θ_2…後退角　θ_3…転落角

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　仁藤　豪人
神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地　東京応化工業株式会社内
(72)発明者　土屋　純一
神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地　東京応化工業株式会社内
(72)発明者　太宰　尚宏
神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地　東京応化工業株式会社内

審査官　中村　博之

(56)参考文献　国際公開第２０１０／００１９１３（WO，Ａ１）
特開２０１０－１３４４１７（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－０９３９１０（ＪＰ，Ａ）
特表２００８－５２１０３９（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－１１９６９６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｇ０３Ｆ　　　７／００４－７／１８